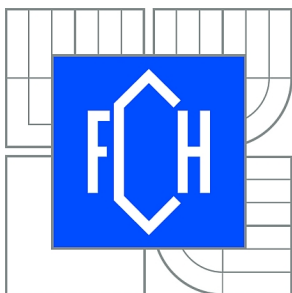




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV OXIDU BARNATÉHO NA TVORBU A VLASTNOSTI PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

THE INFLUENCE OF BARIUM OXIDE ON THE FORMATION AND PROPERTIES OF PORTLAND
CLINKER

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ANEŽKA BROTHÁNKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0758/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Anežka Brothánková	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku

Zadání diplomové práce:

Diplomová práce Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti slínku portlandského cementu sleduje, jak je schopnost barya vstupovat do slínkových minerálů v procesu výpalu portlandského slínku. Studie sleduje, jakým způsobem a do jakých slínkových minerálů (fází) baryum vstupuje a v jaké podobě v nich vystupuje. Práce dále studuje vliv oxidu barnatého na tvorbu slínkových fází (zejména alitu) a na reaktivitu surovinové moučky. Cílem práce je popsat mechanismus a produkty procesu výpalu portlandského slínku s vyšším obsahem barya v surovinové moučce. Tato práce tak přispěje k výzkumu v oblasti pojiv pro stavby odolávající různým typům záření.

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Anežka Brothánková
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Portlandský slínek je z důvodu nepřetržité velkovýroby neustále studovaným a rozvíjeným tématem. Slínek potažmo portlandský cement je využíván od konstrukčních účelů přes izolační až po speciální aplikace. Jednou ze speciálních aplikací by mohlo být odstínění různého typu záření, což dokážou tzv. barytové omítky díky obsahu barnatých iontů. Tato diplomová práce zkoumá vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku, jenž by zavedením barya do systému mohl sloužit jako pojivo pro stavby odolávající různým typům záření.

Pro přípravu slínků s různým obsahem oxidu barnatého byl k surovinové moučce přidán uhličitan či síran barnatý. U slínků byl sledován vliv barya na tvorbu slínkových fází (XRD – Rietveldovou analýzou a mikroskopickou bodovou integrací), vliv na změnu teploty vzniku fází (TG-DTA), na rychlost tvorby alitu za izotermních podmínek. Dále byla sledována schopnost barya vstupovat do slínkových minerálů (SEM s EDS) a metodou ICP-OES rozpustnost barnatých fází. Hydratace slínkových minerálů s obsahem barya byla sledována izotermickou kalorimetrií.

Abstract

Portland clinker is thanks to its large-scale production a continuously studied topic. Clinker, or Portland cement, is used for construction purposes, or for insulation and special applications. One of these special applications could be shielding of different types of radiation by making use of the content of barium ions. The present master's thesis examines the influence of barium oxide on the formation and properties of Portland clinker, which could be, by incorporation of barium ions into the system, used as a binder for buildings resistant to various types of radiation.

Barium sulfate and barium carbonate were added to the raw meal in order to prepare clinkers with different content of barium oxide. The effect of barium on the formation of clinker phases was studied (by XRD – Rietveld analysis and by the microscopic point integration), as well as the effects on the variations of temperature of the phase formation (TG-DTA) and the rate of alite formation under isothermal conditions. Furthermore, the ability of barium to become a part of clinker minerals was studied by SEM with EDS, and the solubility of barium phases by ICP-OES. The hydration of clinker minerals containing barium was studied by isothermal calorimetry.

Klíčová slova

Portlandský slínek, alit, belit, oxid barnatý, stanovení obsahu barya, portlandský cement, surovinová moučka, uhličitan barnatý, síran barnatý.

Keywords

Portland clinker, alite, belite, barium oxide, barium content determination, Portland cement, raw meal, barium carbonate, barium sulfate.

Citace

BROTHÁNKOVÁ, A. *Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 80 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Tomáše Opravila, Ph.D. a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Anežka Brothánková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za pomoc a odborné rady při vypracování této práce. Zároveň patří dík RNDr. Theodoru Staňkovi, Ph.D., specialistovi Výzkumného ústavu stavebních hmot, a.s., za umožnění přípravy a analýzy slínků, za cenné a praktické rady. Dále bych ráda poděkovala projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, CZ.1.05/2.1.00/01.0012, za jehož podpory tato diplomová práce vznikla.

OBSAH

Obsah.....	5
1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Složení surovinové směsi pro výrobu portlandského slínku.....	8
2.1.1 Výpočetní moduly	9
2.2 Mineralogické složení portlandského slínku	11
2.2.1 Trikalcium silikát.....	12
2.2.2 Dikalcium silikát.....	13
2.2.3 Trikalcium aluminát	15
2.2.4 Kalcium aluminoforit.....	15
2.2.5 Volné vápno a volné MgO (periklas)	16
2.2.6 Skelná fáze.....	16
2.2.7 Alkálie, SO ₃ a další těkavé složky.....	16
2.3 Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku	17
2.4 Výroba portlandského cementu	19
2.5 Hydratace portlandského cementu	22
2.6 Vliv oxidu barnatého na tvorbu slínkových minerálů.....	23
2.6.1 Vliv oxidu barnatého na tvorbu alitu.....	23
2.6.2 Vliv přídavku oxidu barnatého do kalcium sulfoaluminátového cementu.....	24
2.6.3 Žáruvzdorný cement s baryem	25
2.7 Vliv SO ₃ na tvorbu slínkových minerálů	25
3 Cíl práce	27
4 Experimentální část.....	28
4.1 Použité suroviny a jejich analýza.....	28
4.2 Příprava vzorků.....	29
4.2.1 Metoda rovnovážného výpalu	31
4.3 Určení fázového složení slínků metodou mikroskopické bodové integrace.....	33
4.4 Rentgenová difrakční analýza.....	33
4.4.1 XRD Rietveldova analýza	34
4.5 Tvorba alitu ve slíncích s obsahem BaO.....	34
4.6 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)	36
4.7 Rastrovací elektronový mikroskop s energiově dispersním detektorem	37
4.8 Termogravimetrická a diferenční termická analýza.....	39
4.9 Izotermická kalorimetrie	39
5 Výsledky a diskuse.....	41
5.1 Určení fázového složení slínků metodou mikroskopické bodové integrace.....	41
5.1.1 Slínky s obsahem BaCO ₃ v SM.....	41
5.1.2 Slínky s obsahem BaSO ₄ v SM	45
5.2 Určení fázového složení slínků XRD – Rietveldovou analýzou	49
5.2.1 Slínky s obsahem BaCO ₃ v SM.....	49
5.2.2 Slínky s obsahem BaSO ₄ v SM	50
5.3 Tvorba alitu ve slíncích s obsahem BaO.....	53
5.4 Složení rozpustného podílu slínku (ICP-OES)	57
5.5 Studium přítomnosti barya ve slínkových fázích (EDS)	59

5.5.1	Přítomnost jednotlivých prvků ve slínkových fázích	61
5.5.2	Přítomnost barya, resp. oxidu barnatého ve slínkových fázích	63
5.5.3	Linescan.....	67
5.6	Teplota vzniku slínkových minerálů (TG-DTA)	69
5.7	Hydratace slínkových minerálů (izotermická kalorimetrie)	71
5.7.1	Slínky s obsahem BaCO_3 v SM.....	71
5.7.2	Slínky s obsahem BaSO_4 v SM	72
6	Závěr.....	75
7	Použitá Literatura	77
	Použité zkratky a symboly.....	80

1 ÚVOD

Výzkum v oblasti jaderné chemie je neustále rozvíjeným a diskutovaným tématem, a proto by i možnosti, jak odstínit ionizační záření, měly být z hlediska ochrany obyvatelstva studovány. Dosavadní výzkum se v oblasti maltovin převážně věnoval barytovým omítkám, řešením by však mohly být i cementy s obsahem barya, jež nebyly zatím podrobeny hlubšímu studiu.

Do dnešní podoby se Portlandský cement vyvíjel po mnohá staletí počínaje řeckou a římskou říší, kde byly běžně používány tzv. románské cementy. Až v 18. století provedl L. J. Vicat chemický rozbor vybraných vápenců a zjistil, že přidavkem jistého množství jílu k čistému vápenci je možné připravit maltovinu tuhnoucí i pod vodou. Fázové složení cementu a jeho vliv na základní vlastnosti, zejména fyzikálně-mechanické, byl objeven až Le Chatelierem začátkem 20. století, jenž částice identifikoval světelným mikroskopem. [1] Patent na portlandský cement je datován k roku 1824 a jeho autorem je Joseph Aspdin.

Portlandský cement známý téměř po celém světě je nyní jednou ze základních stavebních komponent, díky níž jsou rychlé stavby dosažitelným cílem. Dle požadované aplikace jsou připravovány cementy se speciálními vlastnostmi. Mezi nejznámější patří cement silniční, jenž má limitovaný obsah C_3A ve slínku (pod 8 %) a pevnost v tahu za ohybu minimálně 6,5 MPa. Dalším speciálním cementem je hlinitanový, jenž byl používán ke konstrukčním účelům pro jeho rychlý nárůst pevností. Později však bylo zjištěno, že u něj dochází díky konverzi hydrohlinitanů vápenatých ke změně struktury, jež se stává poréznější a ztrácí pevnost. Nyní se tedy používá jen pro výrobu žárobetonů nebo jako přídavek do některých suchých maltových směsí pro urychlení nástupu tuhnutí. [2]

Dalšími speciálními cementy může být síranovzdorný cement, rozpínavý, bílý, cement s nízkým obsahem alkálií či další cementy upravené přísadami.

Tato diplomová práce se zabývá vývojem cementu barnatého. Začleněním barya do slínkových minerálů se předpokládá, že cement připravený z tohoto slínku bude mít schopnost odstínit různé typy ionizujícího záření. Tedy postavená budova či kryt nebo jen omítky z tohoto typu cementu by mohla ochránit živé organismy od škodlivých účinků záření.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část diplomové práce se zabývá převážně výrobou a vlastnostmi portlandského slínku a následně je zpracován přehled o výzkumu slínku s obsahem barya.

2.1 Složení surovinové směsi pro výrobu portlandského slínku

Hydraulických vlastností portlandského cementu se dosahuje především přítomností trikalcium silikátu o chemickém složení $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a dikalcium silikátu ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Vyrobit slínek složený pouze z těchto dvou minerálů by znamenalo jako suroviny použít vysoce čistý vápenec a vysoce čistý křemičitý písek, tyto suroviny velice jemně pomlet a zvýšit teplotu výpalu podstatně nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Výroba takového cementu by byla ekonomicky podstatně náročnější. Z tohoto důvodu jsou používány levnější suroviny, které obsahují CaO , SiO_2 , ale i Al_2O_3 a Fe_2O_3 , což zajistí vznik taveniny, jež podporuje vznik trikalcium silikátu při nižších teplotách. Suroviny nemusí být extrémně jemně pomlety a teplota výpalu by měla dosahovat $1350\text{ }^\circ\text{C}$ až $1500\text{ }^\circ\text{C}$. [3]

Základní chemické sloučeniny v portlandském slínku jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1

Základní chemické sloučeniny v portlandském slínku

Sloučenina	Průměrná koncentrace [hm. %]
CaO	66,5
SiO_2	21,5
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	5,5
Fe_2O_3	2,5

Zdrojem CaO je CaCO_3 , jenž je hlavní sloučenina vápence. Vápenec používaný k výrobě slínku musí mít koncentraci CaCO_3 mezi 76 a 78 hm. %, nižší či vyšší obsah se kompenzuje přidavkem vysokoprocentního vápence, resp. hlíny. [4] Zbýlá procenta zastupují SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 v jílech.

Do celkové bilance je třeba započítat i koncentraci popela z palivového materiálu, který se začleňuje do slínku. Popel se skládá především z SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , mírně vyšším obsahem vápence se tento nedostatek vyrovná. [3]

Ideální horninou pro výrobu slínku je slínovec, jenž obsahuje vápenec a jíly v požadovaném poměru. Použitím horniny o jiném obsahu je třeba nevyváženou koncentraci dorovnat přidavkem hlíny či téměř čistým vápencem. Koncentrace CaCO_3 ve vápenci by měla být uniformní, již malé výchyly mohou způsobit vysoké výkyvy v koncentraci hlavních slínkových minerálů.

Hlavní minerály jílu jsou illit a kaolinit často s malým množstvím montmorillonitu, obsah adsorbované či krystalicky vázané vody bývá okolo 7 hm. %. Jílové složky obsahují většinou větší množství Al_2O_3 než SiO_2 , proto musí být SiO_2 často doplněno z jiných zdrojů, kterými bývá většinou křemičitý písek. Křemičitý písek má horší melitelnost, proto je třeba jej mlít zvlášť. [3] Jemnost mletí by měla být taková, aby více než 80 % částic propadlo sítem o velikosti oka $90\text{ }\mu\text{m}$. [4]

Přítomnost některých oxidů zhoršuje vlastnosti cementu, proto je stanovena jejich maximální koncentrace. Obsah MgO by neměl převýšit 6 hm. %, neboť je příčinou rozpínání

a následného praskání po ztuhnutí cementu. Dále škodí vysoká koncentrace MnO, P₂O₅, těžkých kovů aj. [4]

2.1.1 Výpočetní moduly

Dlouhodobým zkoumáním a empirickými zkušenostmi se dospělo k závěru, jaké je optimální složení směsi pro výrobu cementu s požadovanými vlastnostmi. Jednotlivé moduly pro výpočet složení jsou vždy uvedeny v určitém intervalu, jehož každá hodnota dává optimální složení pro požadované vlastnosti a použití. Moduly pomáhají zajistit správné tuhnutí a tvrdnutí cementové pasty, požadované konečné pevnosti i odolnosti vůči chemickým vlivům.

Pro kalkulaci fázového složení je možné využít metody dle R. H. Bogue. Složení jednotlivých fází je zjednodušeno, veškerý obsah Fe₂O₃ je přepočítán do kalcium aluminofेरиту se vzorcem C₄AF, zbytek Al₂O₃ je přítomen v C₃A. Zbylý SiO₂ je přepočten nejdříve na C₂S, C₃S je vypočteno z přebývajícího CaO spojením s odpovídajícím množstvím C₂S. Pokud je nízký obsah Al₂O₃, pravděpodobně se nebude ve slínku vyskytovat fáze C₃A a veškeré Al₂O₃ bude přítomno v C₄AF. Přebývající Fe₂O₃ pak bude tvořit novou fázi C₂F. V případě, že množství CaO je větší než pro kalkulaci i samotného C₃S (bez C₂S), předpokládá se, že bude ve slínku přítomno CaO v podobě volného vápna. [3]

Metoda dle Bogue popisuje daný problém, ale nedává odpovídající náhled na přebytek či nedostatek CaO ve slínku. V průmyslu jsou pro popis složení surovin a slínku používány moduly, jedná se o tzv. stupeň sycení vápnem, hydraulický modul, silikátový modul a hlinitanový modul.

Stupeň sycení vápnem

Stupeň sycení vápnem je poměr množství skutečně přítomného CaO k teoreticky potřebnému pro úplné zreagování CaO s SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃.

Stupeň sycení vápnem uvádí rovnice (1).

$$S_s = \frac{\text{CaO}}{\text{CaO}_{\max}} \quad (1)$$

Podle Lea – Parkera je CaO_{max} uvedeno v rovnici (2). [5]

$$\text{CaO}_{\max} = 2,80 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (2)$$

Pro praxi bývá doporučen tzv. standard vápna, jenž je uveden v rovnici (3). [4]

$$\text{CaO}_{\max} = 2,8 \text{ SiO}_2 + 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

Koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny ve všech rovnicích v hmotnostních procentech.

Číselný rozdíl mezi různými vyjádřeními stupně sycení vápnem není velký, neliší se většinou o více než čtyři jednotky. Stupni sycení 100 odpovídá zreagování veškerého CaO s příslušnými oxidy na dané minerály. Normální cementy mívají stupeň sycení vápnem v mezích 85 až 95, vyšší stupeň sycení vápnem (okolo 93 – 97) způsobuje vyšší obsah C₃S a C₃A, čímž cement získá vyšší počáteční pevnosti. Nižší hodnoty zajišťují, že se ve slínku

nebude vyskytovat volné vápno, jež hydratuje za expanze až po zatvrdnutí cementu a snižuje tak pevnost.

Hydraulický modul

Hydraulický modul je uveden v rovnici (4), koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny v hm. procentech.

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

Hydraulický modul je obdoba stupně sycení vápnem, v poslední době se již téměř nepoužívá. [3] Hodnota hydraulického modulu se pohybuje v mezích 1,7 – 2,4. Cementy s vyšším hydraulickým modulem obsahují větší množství C_3S a C_3A , mají tedy vyšší počáteční pevnost, musí se ale vypalovat na vyšší teplotu. Cementy s $M_H < 1,7$ mají nízké pevnosti, cementy s $M_H > 2,4$ jsou objemově nestálé (obsahují volné vápno). [6]

Silikátový modul

Silikátový modul je uveden v rovnici (5), koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny v hm. procentech.

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5)$$

Při teplotě slinování SiO_2 reaguje převážně v tuhém roztoku v C_3S a C_2S . Al_2O_3 a Fe_2O_3 jsou přítomny v tavenině. Silikátový modul tedy ukazuje poměr pevné fáze a taveniny ve slinovací zóně cementářské pece. [3]

Silikátový modul leží obvykle mezi hodnotami 1,7 a 3,0. Při vyšších hodnotách je třeba vyšší teplota výpalu, cement tuhne pomaleji, ale zlepšuje se jeho chemická odolnost a roste pevnost cementu. [5]

Aluminátový modul

Aluminátový modul je uveden v rovnici (6), koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny v hm. procentech.

$$M_A = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (6)$$

Aluminátový modul poskytuje informaci o poměru množství kalcium aluminátu ke kalcium aluminofेरиту, a tedy o povaze slínkové taveniny. Pro slínek o normálním složení se aluminátový modul pohybuje mezi hodnotami 1,5 až 2,5, v žádném případě by neměl být nižší než 0,66. [7]

Výpočtem lze zjistit, že při aluminátovém modulu nižším než 0,638 nebude ve slínku teoreticky přítomen C_3A , veškerý Al_2O_3 bude zakomponován do kalcium aluminofेरitu o složení C_4AF . Studie však ukázaly, že pro výrobu cementu bez C_3A je třeba aluminátový modul snížit až na hodnotu 0,55. [3]

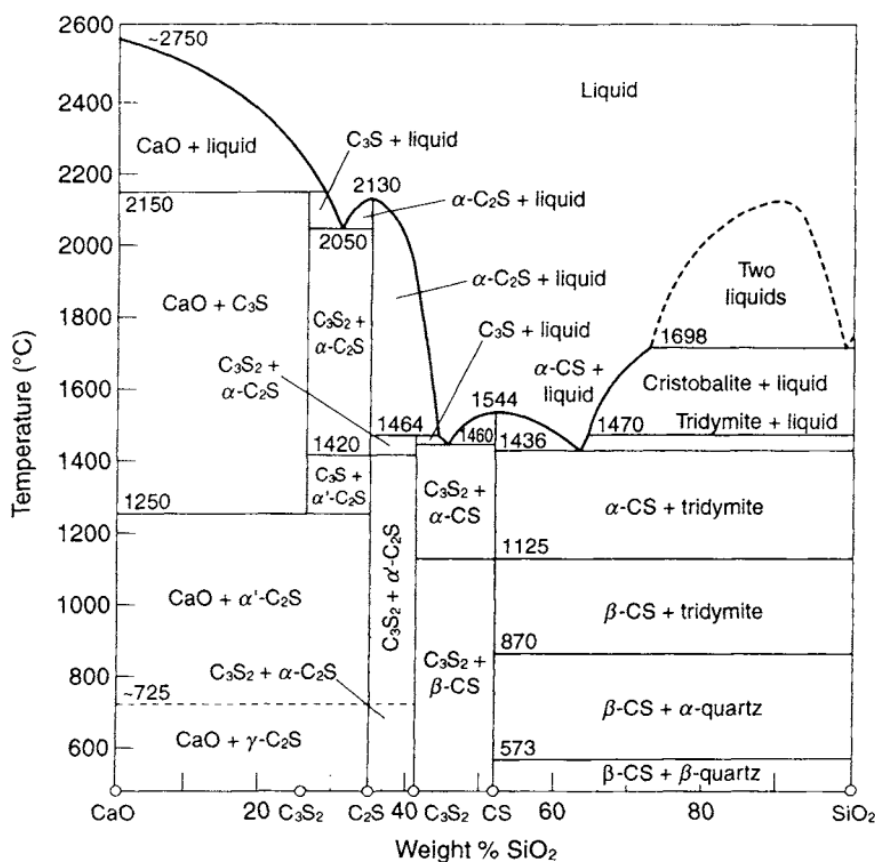
2.2 Mineralogické složení portlandského slínku

Slínek portlandského cementu se skládá ze čtyř základních fází: alit, belit, mezerní hmota tmavá a mezerní hmota světlá. Minoritními složkami jsou volné vápno, periklas či alkalické sírany (Na_2SO_4 , K_2SO_4). Chemické vzorce, zkratky a podíly jednotlivých fází jsou uvedeny v tabulce č. 2. Slínkové fáze vznikly reakcí surovinové moučky, jež obsahuje hlavně CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 v přesných poměrech. Reakce probíhají výpalem surovinové moučky až na teplotu slinování.

Tabulka č. 2

Podíly jednotlivých slínkových fází [3]

Slínková fáze	Chemický vzorec	Zkratka	Průměrné množství [hm. %]
Trikalcium silikát Alit	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	65,0
Dikalcium silikát Belit	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	13,0
Kalcium aluminoforit (mezerní hmota světlá)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	8,0
Trikalcium aluminát (mezerní hmota tmavá)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	11,0
Volné vápno	CaO	CaO	1,2
Periklas	MgO	MgO	1,5

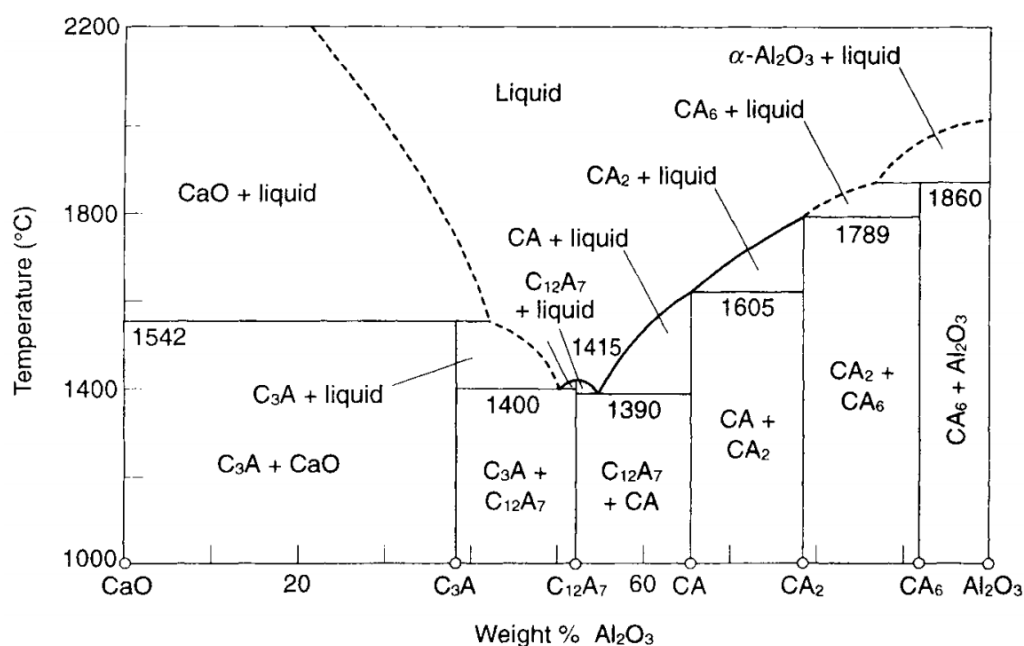


Obr. 1

Rovnovážný fázový diagram binárního systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ [8]

Sloučeniny, jež mohou vznikat v rovnovážném binárním systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, jsou zobrazeny na obr. 1. Z diagramu je patrné, za jakých teplot jsou stabilní, kdy vznikají a kdy se rozkládají. Dle tohoto diagramu je řízen proces chlazení slínku. Při pomalém chlazení se pod teplotou 1250°C C_3S rozkládá na C_2S a volné vápno, této přeměně je třeba zabránit rychlým chlazením. Stejně tak je nežádoucí reakce pod teplotou 730°C , kde při pomalém chlazení dochází k nežádoucí modifikační přeměně α' - C_2S (či β - C_2S) na γ - C_2S .

Rovnovážný diagram binárního systému $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ je zobrazen na obr. 2. Ve slínku portlandského cementu je z tohoto binárního systému nejhojněji zastoupena sloučenina $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Surovinová moučka je bohatá na CaO , proto v největším zastoupení vzniká právě tato sloučenina, v minoritním množství se může ve slínku objevit i $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.



Obr. 2

Rovnovážný fázový diagram binárního systému $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ v atmosféře o normální vlhkosti [8]

2.2.1 Trikalciurní silikát

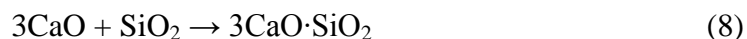
Trikalcium silikát je sloučenina binárního systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ nejbohatší na CaO (viz obr. 1). Taje inkongurentně při 2150°C za vzniku pevného CaO a taveniny. Pod teplotou asi 1250°C je nestabilní a rozkládá se na CaO a dikalcium silikát, jak uvádí rovnice (7). [3]



K tomuto nežádoucímu rozkladu dochází pouze při velice pomalém chlazení okolo teploty $1264 \pm 3^\circ\text{C}$. S přítomností cizích iontů v krystalové mřížce klesá teplota rozkladu. Některé cizí ionty mohou rozklad zpozdít, jiné ji urychlit. Např. dvojmocné ionty Fe^{2+} rozklad C_3S velice urychlují, dochází pak k němu při 1180°C . Urychlenému rozkladu je třeba zabránit chlazením slínku v oxidační atmosféře, kde dvojmocné ionty železa přechází na trojmocné, které jsou součástí minerálu kalcium aluminofेरиту.

Vysokých počátečních pevností při hydrataci cementu je dosahováno právě díky přítomnosti C_3S . Alit, neboli modifikace C_3S stabilizovaná různými cizími ionty, je obecně více hydraulický než čistý C_3S , a proto nabývá vysokých pevností rychleji než čistý C_3S .

C_3S se tvoří při vysokých teplotách chemickou reakcí v tuhém roztoku, jež je uvedena v rovnici (8).

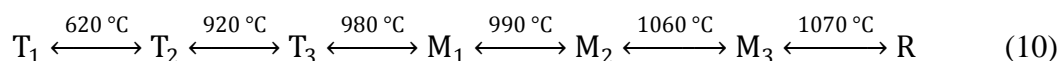


Při výpalu slínku je již v systému přítomen C_2S , C_3S tedy přednostně vzniká reakcí v rovnici (9).



C_3S může být připraveno ze směsi čistého CaO a SiO_2 , reakce by však potřebovala teplotu alespoň $1500^\circ C$. V průmyslových slíncích alit vzniká rychleji mezi teplotami okolo $1350^\circ C$ a $1500^\circ C$ v přítomnosti taveniny, která se skládá přednostně z CaO , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . [3]

Trikalcium silikát prochází v čistém stavu sedmi vratnými modifikacemi, jež jsou uvedeny v rovnici (10). T značí triklinickou modifikaci, M monoklinickou a R romboedrickou. [5]



Chlazením čisté sloučeniny C_3S je dosaženo modifikace T_1 . Díky inkorporaci cizích iontů se v průmyslových slíncích nachází alit při pokojové teplotě v modifikaci M_1 či M_3 nebo směsi M_1 a M_3 , zřídka se vyskytuje modifikace T_2 . [5] Modifikace M_1 a M_3 jsou v průmyslových slíncích stabilizovány přítomností MgO . Slínky s obsahem MgO menším než 0,8 hm. % MgO obsahují alit pouze v modifikaci M_1 . Se vzrůstajícím množstvím MgO v C_3S roste i poměr modifikací $M_3 : M_1$. C_3S se však nikdy nevyskytuje pouze v modifikaci M_3 , krystalová mřížka C_3S není totiž schopna pojmout větší množství MgO než 2,0 hm. %. Modifikace M_1 je naopak stabilizována přítomností SO_3 , nad hranicí 1,2 – 2,4 hm. % obsahu SO_3 se ve slínku nachází C_3S pouze v modifikaci M_1 . Tedy se vzrůstajícím množstvím SO_3 je pro stabilizaci modifikace M_3 třeba vyšší obsah MgO . [5], [3], [9] a [10]

Přítomnost Al_2O_3 v tuhém roztoku C_3S je omezena 1,0 hm. % a přítomnost Fe_2O_3 1,1 hm. %. Nižší absorpce hlinitých a železitých iontů oproti hořečnatým je dána většími rozdíly v poloměru iontů mezi Al^{3+} , Fe^{3+} a Ca^{2+} . Rozdíl poloměrů iontů Mg^{2+} a Ca^{2+} je mnohem nižší. [3]

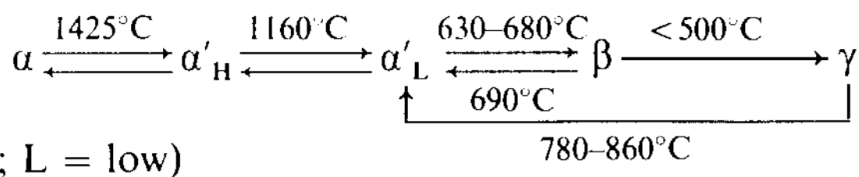
Čistý trikalcium silikát obsahuje 73,7 hm. % CaO a 26,3 hm. % SiO_2 . Alit v průmyslových slíncích většinou obsahuje okolo 3 – 4 hm. % cizích iontů. [5]

2.2.2 Dikalcium silikát

Dikalcium silikát je důležitou součástí slínku portlandského cementu, bývá zastoupen 20 – 30 hm. %. [8] Pro vznik C_2S je třeba, aby slínek nebyl zcela nasycen oxidem vápenatým, aby tedy veškerý nezreagoval na C_3S . C_2S taje kongurentně při $2130^\circ C$ a je stabilní sloučeninou.

Dikalcium silikát se vyskytuje v několika polymorfních modifikacích, z nichž hydraulicky významným je β - C_2S . Dalšími modifikacemi jsou α , α_L' , α_H' a γ - C_2S . Chlazení C_2S

v portlandském slínku vychází z α modifikace, prochází přes dvě modifikace α' -C₂S (α_L a α_H), až se transformuje do modifikace β -C₂S při 630 °C. [8]

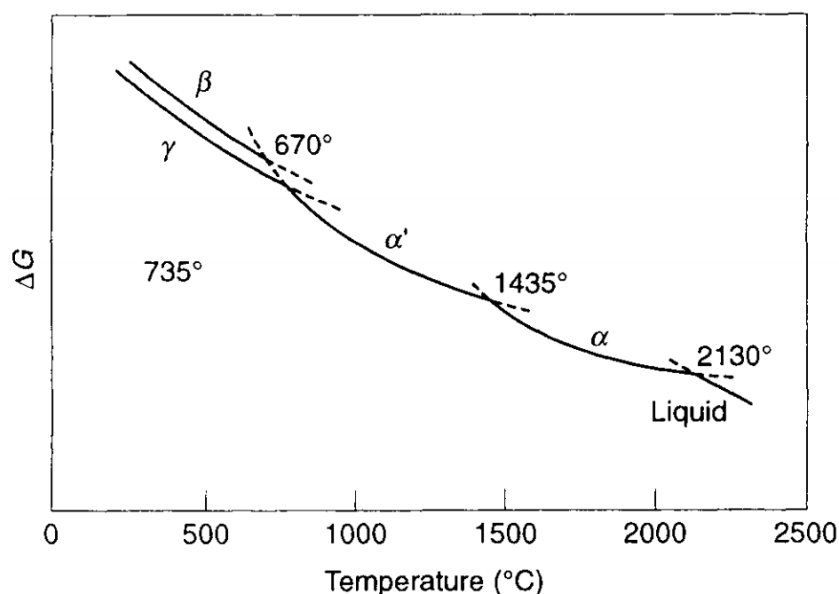


Obr. 3

Pět polymorfních modifikací C₂S existující při normálním tlaku [5]

Transformace do γ modifikace při nižších teplotách je doprovázena změnou v krystalové mřížce a nárůstem objemu (hustota se změní z asi 2,94 na 3,20 g · cm⁻³). S tím souvisí i změna stavu slínku poklesem pod 500 °C, v původním kompaktním materiálu vznikají trhliny a slínek se poměrně rychle mění na prach. [3] Největším problémem γ modifikace je její nehydrauličnost. γ -C₂S reaguje s vodou velice pomalu, vysoko teplotní modifikace (α , α' a β) reagují mnohem rychleji, avšak v porovnání s trikalciem silikátem jsou reakce znatelně pomalejší.

Přechod z modifikace β na γ v průběhu chlazení je nevratný. Modifikaci β je možné stabilizovat rychlým přechlazením či vytvořením tuhého roztoku s větším množstvím cizích oxidů. [8]



Obr. 4

Relativní volné energie C₂S funkcí teploty [8]

Belit je modifikace C₂S stabilizovaná cizími ionty, přičemž do své krystalové mřížky je schopen pojmout více cizích iontů (okolo 4 – 6 hm. %), než je tomu v případě trikalciem silikátu. [5] Cizími ionty bývají v případě průmyslových slínek vždy ionty Al, dále mohou být přítomny Na, Mg, P, S, K, Ti, V, Cr, Mn a Fe. Absorpční kapacita cizích iontů je nejvyšší v případě β -modifikace. Vysoko teplotní modifikace mohou být stabilizovány cizími ionty. V závislosti na povaze a koncentraci jednotlivých iontů je možné připravit některé modifikace

odděleně. Stabilizátory pak mohou být ze sloučenin např. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, V_2O_5 , B_2O_3 , SrO , BaO , K_2O a kombinace Na_2O a Fe_2O_3 . [3]

Hydraulické vlastnosti belitu se mění s množstvím a povahou iontů přítomných v krystalové mřížce. V přítomnosti trikalcium aluminátu $\beta\text{-C}_2\text{S}$ hydratuje a nabývá pevností podstatně rychleji. [3]

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ se ve formě tuhého roztoku nachází v přírodě jako larnit. Modifikace $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ je spojována s minerálem bredigit a $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ je podobná minerálu nagelschmidtit. [5]

2.2.3 Trikalcium aluminát

Trikalcium aluminát je sloučenina z binárního systému $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, jež je nejbohatší na CaO . Taje inkongurentně při 1542°C za tvorby pevného CaO a taveniny chudší na CaO .

Čistý trikalcium aluminát se vyskytuje pouze v jedné krystalické modifikaci, a to kubické.

C_3A je schopen pojmout různé cizí ionty ve formě tuhého roztoku, např. Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , Na^+ , K^+ , Cr^{3+} , Ni^+ a Zn^{2+} . [3] Iont Na^+ nahrazuje v krystalové mřížce jeden iont Ca^{2+} , druhý iont Na^+ se zařadí v krystalové mřížce na místo, které by jinak nebylo obsazeno jiným iontem. Vznikne tedy tuhý roztok o složení $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$. Substituce proběhne beze změny struktury až do 1 hm. % Na_2O . Inkorporací většího množství alkálií dochází ke změnám v krystalové mřížce z kubické přes orthorhombickou až k monoklinické. Kubická fáze je schopna pojmout až 13 hm. % cizích iontů, z toho max. 1 hm. % alkálií a forma orthorombická pojme až 20 hm. % cizích iontů, z toho 2 – 4 hm. % alkálií. [5]

Reakce C_3A s vodou probíhá velice rychle, ale hydraulické vlastnosti nejsou výrazné. Jeho reaktivita se však mění se zastoupením alkálií v krystalové mřížce. V případě orthorombické či monoklinické fáze, které obsahují alkálie, počáteční reakce mezi 5 min až 15 min jsou znatelně větší než v případě kubické fáze. Avšak další reakce, které začínají za 2 až 4 hodiny, jsou alkáliemi silně potlačeny. [3]

2.2.4 Kalcium aluminoforit

Tetralcium aluminoforit o složení $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) je dobře známý pod názvem brownmillerit, vyskytuje se také jako přírodní minerál. C_4AF je tuhý roztok dikalcium feritu $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ a dikalcium aluminátu $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Železitá fáze může být mírně proměnlivého složení v závislosti na poměru C_2F ku C_2A . Okrajové oblasti bývají bohatší na Al^{3+} , proto se v nich vyskytuje více C_2A , a to v poměru k C_2F asi 70 hm. %. [3] Železitá fáze může být formulována vzorcem $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, kde $0,0 < x < 0,7$, takže C_4AF je pouze jedna z možností, kdy $x = 0,5$. [5]

Struktura C_2F je orthorombická, obsahuje vrstvu oktaedrů $[\text{FeO}_6]^{9-}$ a vrstvu tetraedrů $[\text{FeO}_4]^{5-}$ s ionty Ca^{2+} umístěnými v dutinách. Ionty Al^{3+} nejdříve z poloviny nahradí ionty Fe^{3+} v tetraedrální vrstvě, další jsou stejným dílem rozmístěny mezi tetraedrální a oktaedrální vrstvou. [3]

Kalcium aluminoforit může pojmout cizí ionty do své krystalové mřížky v zastoupení až 10 hm. %. [5] Příkladem iontů mohou být Mg^{2+} , které nahrazují Fe^{3+} či Ca^{2+} . Inkorporací iontů Mg^{2+} získává jak kalcium aluminoforit, tak celý slínek a cement svoji typickou barvu. Bez iontů Mg^{2+} by byl slínek zbarven hnědě až tmavě hnědě a cement pak světle hnědě až hnědě. [3]

Dalšími cizími ionty může být Mn^{3+} , Ti^{4+} a Cr^{6+} v tuhém roztoku. Mn^{3+} může dokonce nahradit veškeré Fe^{3+} či až 60 hm. % Al^{3+} . Nejčastější složení aluminoferitu je vyjádřeno vzorcem $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{0,15}\text{Ti}_{0,05}$. [5]

Kalcium aluminoforit reaguje s vodou velice pomalu, jeho reaktivita klesá s vyšším množstvím Fe_2O_3 .

2.2.5 Volné vápno a volné MgO (periklas)

Volné vápno je zbytkem nezreagovaného CaO ze směsi surovin nebo vzniká rozpadem C_3S . Volné MgO vzniklo z části MgO , které se nezačlenilo formou tuhého roztoku do slínekových minerálů. Obě tyto fáze jsou nebezpečné pro svoji expanzivnost po reakci s vodou. MgO a CaO reagují s vodou opožděně oproti ostatním slínekovým minerálům, začínají reagovat až po prvním zpevnění cementové pasty, rozpínají se a způsobují praskání. [3]

MgO je schopno se z části začlenit do všech čtyř hlavních slínekových minerálů. Při vyšším obsahu se MgO sráží z taveniny ve formě periklasu. Čím rychleji je slínek chlazen, tím menší částice periklasu vzniknou, budou rovnoměrněji rozmístěné a nastane tedy menší expanze rovnoměrně v celém objemu.

Důvody přítomnosti volného CaO :

- Surovinová moučka byla připravena příliš bohatá na vápenec, jenž nemůže zreagovat všechen.
- Příliš velká či špatně pomletá zrna vápence a křemene způsobí výskyt míst bohatých a chudých na CaO . Difúzní cesta pro vytvoření trikalcium silikátu je příliš dlouhá.
- Špatná homogenizace surovinové moučky, jež vede k místům přesyceným CaO a s nedostatkem CaO
- Teplota výpalu je příliš nízká, nevzniká C_3A .
- Redukční atmosféra zabráňuje oxidaci divalentního Fe^{2+} na Fe^{3+} . Fe^{2+} se začleňuje do alitu, který není stabilní a rozkládá se za vzniku belitu a volného vápna. Fe^{2+} také není schopen tvořit kalcium aluminoforit. [3]

2.2.6 Skelná fáze

Slínek obsahuje asi 25 hm. % skelné fáze při slinovací teplotě, jež se skládá převážně z CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a z menších množství SiO_2 , MgO a alkálií. Většina skelné fáze krystalizuje jako trikalcium aluminát či kalcium aluminoforit, část tuhne ve formě skelné fáze, avšak záleží na rychlosti chlazení. Trikalcium aluminát a kalcium aluminoforit z taveniny většinou krystalizují ve formě velmi malých krystalků, skelná fáze se pak nachází v oblastech mezi nimi. Optický mikroskop detekuje pouze souvislou oblast trikalcium aluminátu či kalcium aluminoforitu. [3]

2.2.7 Alkálie, SO_3 a další těkavé složky

Slínek portlandského cementu obsahuje okolo 2 hm. % alkálií (tj. součet hm. % Na_2O a K_2O). Alkálie pochází zejména z jílových minerálů a z živce. Slínky vyrobené v Evropě většinou obsahují více K_2O než Na_2O , a to v poměru $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 1,520$.

Slínek portlandského cementu obsahuje také až 1,5 hm. % SO_3 . SO_3 pochází z oxidačního hoření sirnatých sloučenin, které jsou v jistém zastoupení přítomny v surovinové moučce či v palivu.

Alkálie preferují reakci s SO_3 , ve slínku tedy vznikají sírany sodné a draselné. [3] Sírany mohou mít vliv na počáteční i pozdější pevnost betonu.

Maximální obsahy těkavých složek přítomných v surovinové moučce portlandského slínku jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3

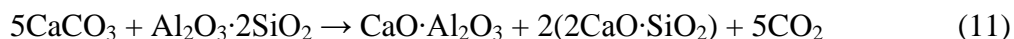
Obsah těkavých látek v průmyslových surovinových moučkách [1]

Sloučenina	Rozsah koncentrace [hm. %]	Medián obsahu [hm. %]
K ₂ O	0,30 – 4,00	1,0
SO ₃	0,05 – 1,50	0,20
Na ₂ O	0,03 – 0,63	0,16
F ⁻	0,00 – 0,34	0,05
Cl ⁻	0,00 – 0,20	0,01

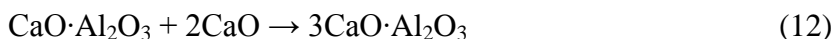
2.3 Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku

Surovinová moučka je zahřívána až na teplotu okolo 1450 °C. Při postupně rostoucí teplotě dochází k různým typům fyzikálních či chemických procesů, jež vedou až k tvorbě konečných slínkových minerálů. Obr. 5 zobrazuje reakce probíhající v průběhu výpalu. Pokles celkové váhy v průběhu výpalu je dán odcházejícím oxidem uhličitým z rozkladu vápence.

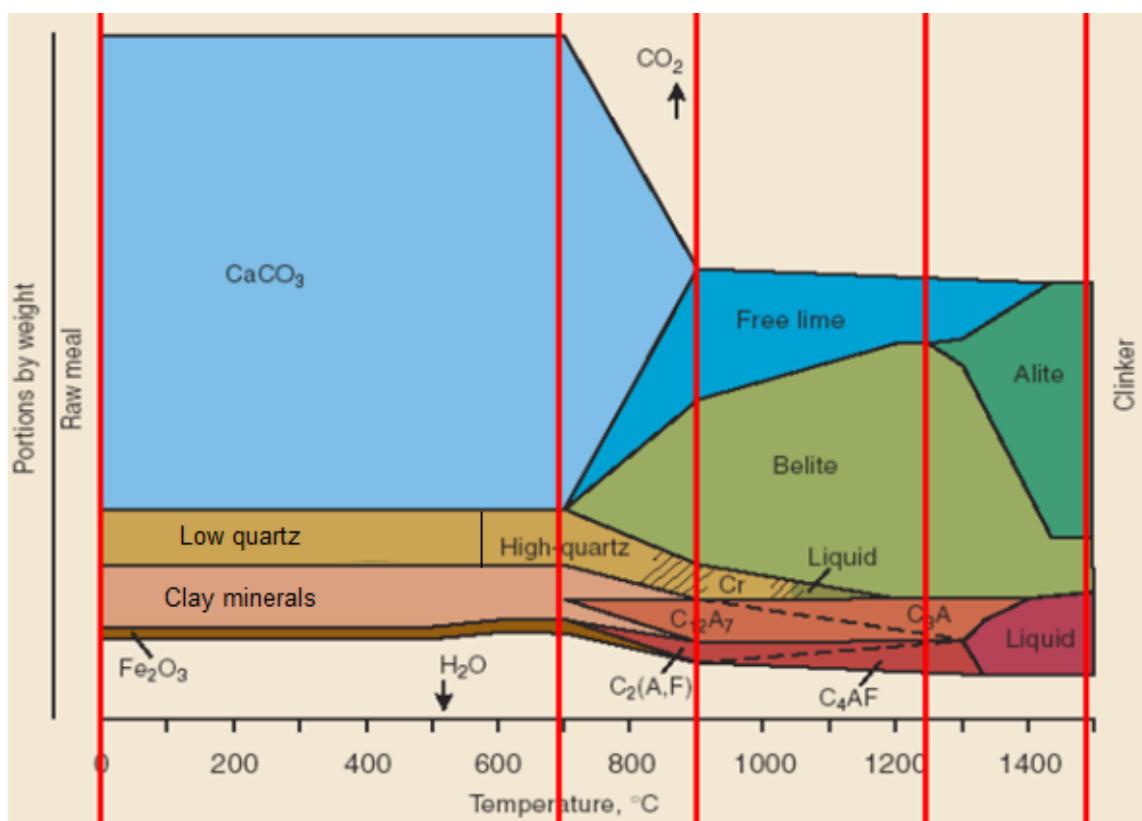
K odpaření vody dochází při 100 °C a trvá do asi 200 °C, při suchém procesu se množství vody pohybuje okolo 1 hm. %. [3] Chemicky vázaná voda v jílových minerálech a hydroxylové anionty odcházejí mezi 500 °C a 700 °C. Rozpadem krystalové mřížky jílových minerálů se zbylé složky stávají obzvláště reaktivní. Např. ztrátou chemicky vázané vody v kaolinitu je získán metakolin, jenž je velice reaktivní, takže vstupuje do reakce s CaO, resp. CaCO₃. Reakce probíhá od asi 700 °C a je uvedena v rovnici (11).



Prvními produkty reakcí v pevném stavu jsou tedy C₂S a CA. Kalcinace neboli rozklad uhličitánu vápenatého probíhá za přítomnosti reakčních partnerů SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ již od asi 550 °C. Rychleji však kalcinace probíhá od 700 °C. C₂S se tvoří až do 1200 °C. Zároveň s CA se tvoří C₂F, postupně i C₂A, vzniká tedy fáze C₄AF. Při vyšším množství CaO v důsledku rozkladu CaCO₃ vzniká C₃A, reakce probíhá od asi 900 °C a je uvedena v rovnici (12). [4], [3], [11]



Do teploty asi 800 °C obsah volného vápna nepřevyšuje 2 hm. %. Nad teplotou 800 °C parciální tlak CO₂ dosáhne atmosférického tlaku a množství volného vápna stoupne na hodnotu 15 až 20 hm. %. Rozklad CaCO₃ pak totiž probíhá mnohem rychleji než tvorba nových vápenatých sloučenin.



Obr. 5

Reakce v průběhu výpalu surovinové moučky až do vzniku slínku [8]

Nad 1200 °C začne obsah volného vápna opět klesat díky tvorbě C_3S z C_2S a volného vápna, viz rovnice (13), tato reakce je výrazně podporována taveninou, jež se objevuje od 1250 °C, výrazněji pak od 1300 °C. Vznik taveniny je podporován přítomností Fe_2O_3 , alkálií, příp. dalších příměsí. [3]



Při rychlém chlazení tavenina přechází na skelnou fázi, při pomalém C_3A vykrytalizuje, navíc vykrytalizuje i MgO , jenž pak pomalu hydratuje, rozpíná se a způsobuje popraskání zatuhlého cementu. V extrémně pomalém chlazení dochází ke zpětnému rozpuštění C_3S za vzniku C_2S a volného vápna. Dostatečně rychlé chlazení je třeba i pro zamezení přeměny β - C_2S na γ - C_2S , který nemá hydraulické vlastnosti. [4]

Alkalické sírany kondenzují odděleně v průběhu chlazení. [5]

2.4 Výroba portlandského cementu

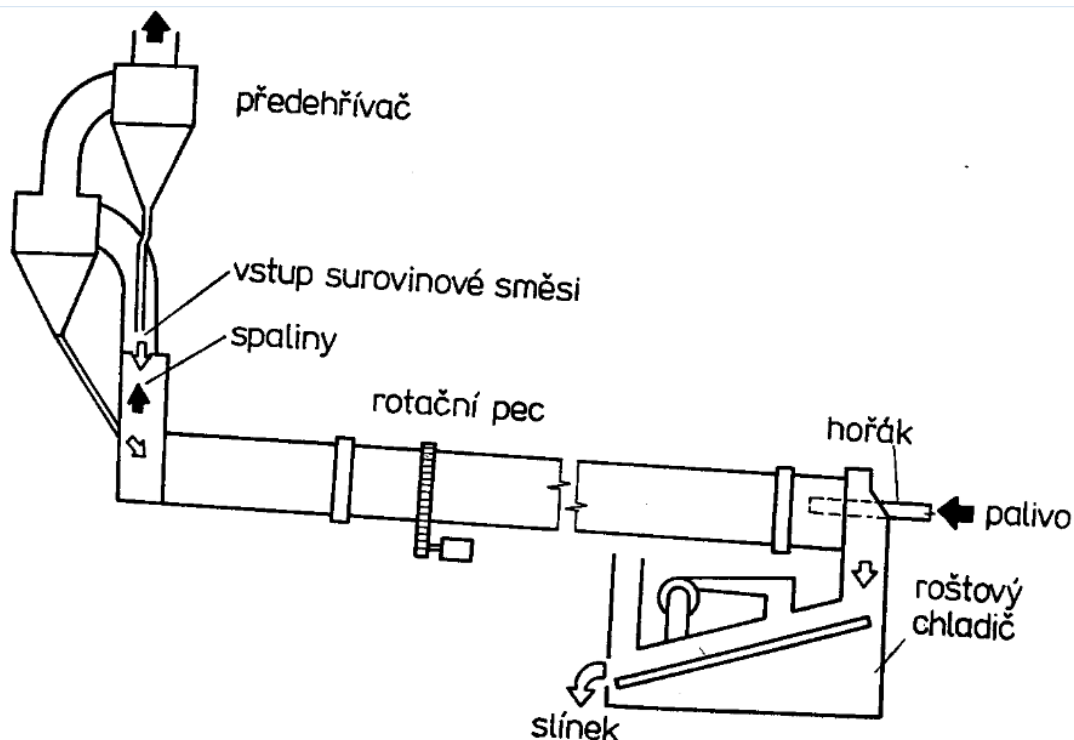
Výroba portlandského cementu je rozdělena do několika základních operací:

- 1) Drcení, mletí a homogenizace surovinové směsi
- 2) Tepelné zpracování surovinové směsi
- 3) Mletí slínku s příměsmi na cement

Dle míšení, mletí a homogenizace se rozlišují dva způsoby výroby cementu – mokrý a suchý způsob. Při mokrému způsobu mletí dochází k mletí vápence za mokra, čímž se zvýší efektivnost mlecích těles, u některých surovin stačí pouhé rozplavení. Než kal dojde do pece, je neustále promícháván. V peci se kal nejprve vysušuje, poté vypaluje až ke slnutí. Při suchém způsobu se suroviny drtí i melou za sucha a je zde možné suroviny předehřívat. Od mokrého způsobu se již téměř upustilo, energie na mletí je spotřebováno sice méně, avšak vysušení kalu je vysoce energeticky náročné. Suchý způsob má tedy vyšší účinnost vypalovacího procesu, vysokou výkonnost pecí a ekonomickou efektivnost.

Nejčastějšími mlecími zařízeními bývají v cementárnách bubnové mlýny s ocelovými mlecími tělesy. Množství železa, jež se při mletí ocelovými tělesy dostane do surovinové moučky, je již započítáno do celkového množství železa. Suroviny vstupující do mlýna jsou vysušené, dávkované v daném poměru talířovými či pásovými dávkovači. Mlýny pracují v okruhu společně s třídíči. [4]

Mezi nejčastěji využívaná paliva pro vytápění pecí patří především černé uhlí, hnědé uhlí, těžké topné oleje a zemní plyn. Část těchto paliv může být nahrazena alternativními palivy, mezi něž patří např. staré pneumatiky či spalitelné složky komunálního odpadu. Podíl alternativních paliv pro výpal slínku stále roste. [3]



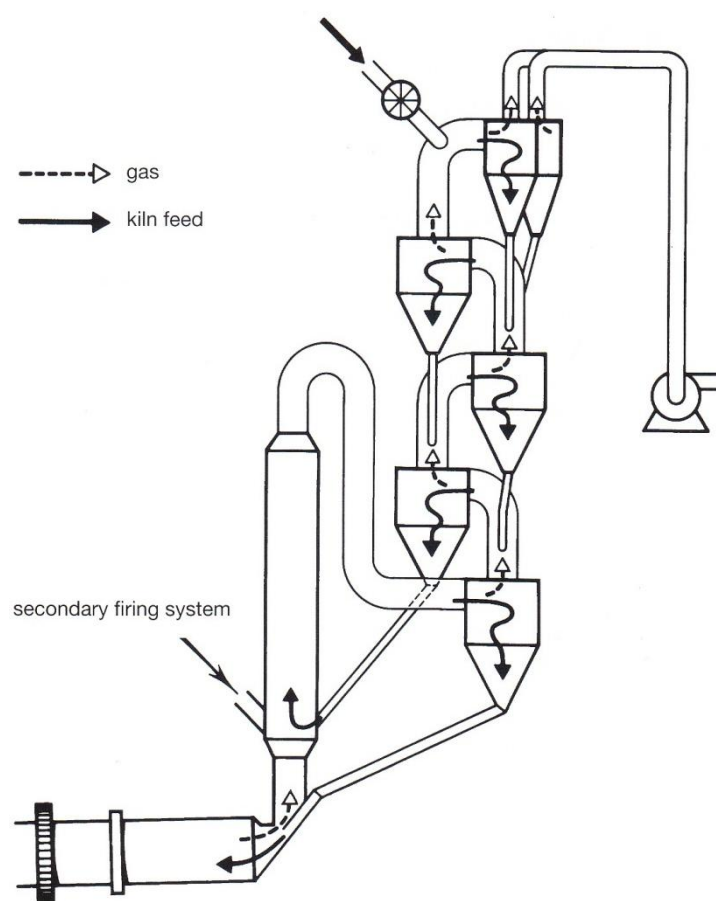
Obr. 6

Schéma rotační cementářské pece [4]

Pro výpal slínku jsou již téměř výhradně využívány rotační pece (viz obr. 6). Rotační pec se skládá z trubky o sklonu 3 – 4 ° vůči horizontální poloze, rotuje rychlostí 1 – 4 otáčky za minutu. Materiál vstupuje do rotační pece na horním konci, postupně se posouvá, roluje či teče proti proudu horkých plynů produkovaných na nižším konci (předním) rotační pece.

Pro úsporu energie je využíváno kalcinátoru a výměníků tepla (viz obr. 7). Pec s kalcinátorem je dlouhá 50 až 100 metrů, poměr délky k průměru bývá 10 – 15. Maximální teploty okolo 1450 °C je dosahováno u předního konce (u vstupu horkých plynů), materiál zde stráví asi 10 – 15 minut, tato zóna pece je nazývána slinovací. Rotační pec je lemována žáruvzdorným materiálem, jenž se liší v různých místech pece dle teploty a povahy plynů. Žáruvzdorný materiál se v průběhu používání pece potahuje vrstvou slínku, což hraje důležitou roli v izolaci a prodloužení životnosti pece. Slínek ve formě shluků o průměru 3 až 20 mm vychází z rotační pece o teplotě uprostřed shluku asi 1350 °C, teplota povrchu je podstatně nižší.

Výpal slínku musí splňovat určité požadavky: slínek musí být důkladně spálen, aby neobsahoval volné vápno, popel z pevných paliv by měl být ve slínku rovnoměrně rozmístěn. Pro běžné portlandské cementy musí být oxidační podmínky dostatečné, aby bylo veškeré železo přítomno pouze ve formě Fe^{3+} . [5]



Obr. 7

Výměník tepla s kalcinátorem [3]

Pro vyšší tepelnou účinnost se využívá různých typů predehřivacích zařízení, které využívají tepla spalin odcházejících z rotační pece. Pro granulovanou polosuchou směs

surovin je využíván Lepolův rošt – na pohyblivém roštu jsou suroviny ohřívány procházejícími horkými spaliny. Pro suchou výrobu cementu jsou nejvhodnější tepelné výměníky, jež jsou zapojeny do systému cyklonů, surovina je předehřívána ve vzhledu horkých spalin (obr. 7). Teplota suroviny ve výměnících by neměla překročit 800 °C, aby se neucpávala spojovací potrubí. [4]

Od roku asi 1970 se začalo využívat prekalcinačních procesů, jež vedou k dalšímu zvýšení tepelné účinnosti výpalu. Do tzv. kalcinátoru vstupuje část suroviny z posledního cyklonu. V kalcinátorech se rozloží asi 90 hm. % CaCO_3 , surovina pak opouští kalcinátor při asi 900 °C. Část paliva (asi 60 hm. %) je zaváděna přímo do kalcinátoru. Výkon rotační pece se tak zvýší o asi 200 až 300 tun slínku za den.

Z rotační pece slínek odchází do chladiče, kde je chlazen v kontinuálním režimu podle požadované kvality slínku. Nejčastěji jsou využívány roštové, případně planetové chladiče. Chladič také slouží k předehřátí spalovacích plynů. [3]

Slínek se uskládá a odlehuje v halách či velkoprostorových zásobnících, kde se samovolně dokončuje jeho chlazení a případné volné vápno se vyhasí vzdušnou vlhkostí a zkarbonatizuje. Po odležení se slínek mele za přídavku sádrovce (2 až 6 hm. %) a dalších příměsí. Slínek se mele na minimální jemnost $225 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, jemnost mletí určuje rychlost hydratace, počáteční a konečné pevnosti i plastičnost při zpracování. [4], [12]

Tabulka č. 4

Pecní zóny [4]

Pecní zóny	Teplotní rozsah	Probíhající reakce
Sušení	do 200 °C	Vysušení suroviny a zahřátí materiálu
Předehřev	200 až 800 °C	Předehřev materiálu (dehydratace, dehydroxylace a počáteční vznik nových fází)
Kalcinace	800 °C až 1200 °C	Dekarbonatace
Slinování	1200 °C až max. teplota (tj. 1350 až 1500 °C)	Exotermní reakce
Chlazení	max. teplota až teplota při opuštění pece	

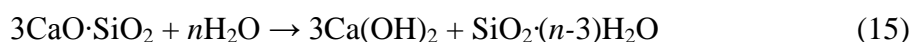
2.5 Hydratace portlandského cementu

Cement po smísení s vodou tzv. hydraulicky tuhne a tvrdne, neboli za aktivní účasti vody nabývá na pevnostech a produkty tohoto tuhnutí a tvrdnutí jsou ve vodě nerozpustné. Jednotlivé slínkové minerály hydratují rozdílnou rychlostí, což zobrazuje rovnice (14).

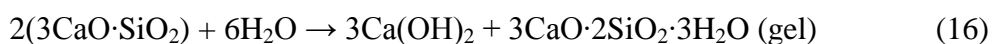


Pevnost se zvyšuje díky chemickým reakcím mezi slínkovými minerály a vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých a díky vznikajícím pevným spojmům v nově vznikající struktuře.

Jestliže je při hydrataci voda neustále vyměňována nebo je jí přebytek, dochází až k úplné hydrataci slínkových minerálů, vzniká křemičitý gel, viz rovnice (15).



S malým množstvím vody vznikají hydrosilikáty – alit odštěpuje $(CaOH)_2$ a přechází na hydrosilikátový gel, který tvoří slupku okolo zrna původního cementu, viz rovnice (16).



Postupně tedy nastává přesycování roztoku portlanditem o složení $Ca(OH)_2$, který se později vylučuje v jemných krystalcích nejčastěji destičkovitého tvaru. Portlandit dává pórovému roztoku v tuhoucím cementu alkalickou reakci ($pH = 12,4$).

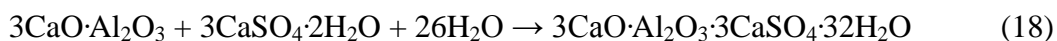
Při tuhnutí cementu vznikají hydrolýzou a hydratací $\beta\text{-}C_2S$ a C_3S hydrosilikáty obecného vzorce $mCaO \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$ (C-S-H gel), vylučují se ve formě koloidních roztoků a vytváří gely. Nukleace a růst krystalků z gelu jsou za normálních podmínek pomalé, vznikají produkty o různé struktuře a složení, jejichž identifikace je složitá. V křemičitých slínkových minerálech se odlučuje portlandit a vznikají hydrosilikáty s nižším poměrem CaO / SiO_2 než ve výchozím minerálu. Alumináty často vytváří hydroalumináty, jež jsou silně krystalického charakteru, např. hydrogranát, viz rovnice (17).



Hydratací C_4AF zase vznikají pevné roztoky $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ a $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Postupnou hydratací jednotlivých zrn se gelové vrstvy spojují, jehlicovitý C-S-H gel postupně vyplňuje celý prostor mezi zrny cementu, zároveň se z přesyceného roztoku vylučují destičkovité krystalky portlanditu. Další voda se postupně chemicky váže, takže gelová hmota postupně tuhne.

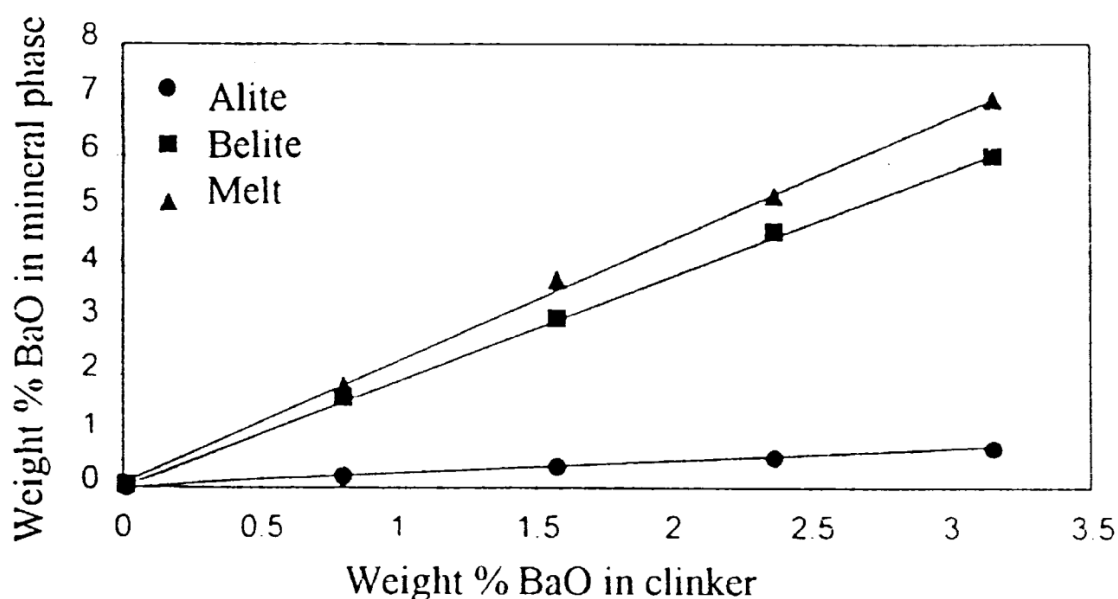
Přídavek sádrovce do cementu oddaluje tuhnutí cementové pasty. Přechází totiž do roztoku, který je díky hydratačním reakcím přesycen $Ca(OH)_2$, a z roztoku se při větším množství sádrovce tvoří ettringit, při menším množství monofulfát. Ettringit se tvoří na povrchu C_3A , jenž jako první hydratuje, a vytváří zde tenký film, který je méně propustný pro reakční složky, a proto zpomaluje další hydrataci. Vznik ettringitu může být popsán rovnicí (18). [4], [13], [14]



2.6 Vliv oxidu barnatého na tvorbu slínkových minerálů

Ionty Ba^{2+} nahrazují ionty Ca^{2+} ve všech slínkových minerálech kromě aluminoferitu. [15]

Juel a kol. [10] připravili slínky s různým obsahem BaO (0,0; 0,8; 1,6; 2,4 a 3,1 hm. %) a pomocí EPMA (electron probe microanalyzer) zjišťovali, jaké množství BaO se nachází v různých slínkových minerálech. Množství tohoto oxidu vzrůstá ve všech slínkových minerálech lineárně (s regresním koeficientem vyšším než 0,995), viz obr. 8. Bylo zjištěno, že největší množství BaO se nachází v mezerní hmotě, v belitu je zastoupeno také v poměrně hojném množství, v alitu se však nachází pouze stopová množství. Přídavek MgO neovlivňuje zastoupení BaO v minerálech. Lineární závislost je však možná jen do určitého množství BaO, dokud se alit nezačne rozkládat na volné vápno a belit.



Obr. 8

Distribuce BaO mezi slínkovými minerály [10]

Nahrazením CaO za BaO lze složení tuhého roztoku belitu vyjádřit jako $(\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{SiO}_4$. Jak je uvedeno výše, belit se nachází v pěti polymorfních modifikacích γ , β , α a dvou α' (α_L' a α_H'). Udagava a kol. [16] zjistili, že při $x < 0,03$ je stabilní modifikace γ ; pokud se x nachází mezi 0,05 a 0,10, je stabilní α' modifikace a při $0,20 < x < 0,30$ je stabilní modifikace α . Pro $x > 0,30$ nebyl proveden žádný výzkum. β forma je pravděpodobně stabilní mezi 0,03 a 0,05, avšak Udagava a kol. o β formě nic neuvádí. [10]

2.6.1 Vliv oxidu barnatého na tvorbu alitu

Oxid barnatý kladně přispívá k reaktivitě surovinové moučky. Vhodný přídavek oxidu barnatého snižuje viskozitu taveniny, zvyšuje množství taveniny, urychluje vznik alitu a zabraňuje fázovému rozpadu alitu na belit a volné vápno. [15] a [17]

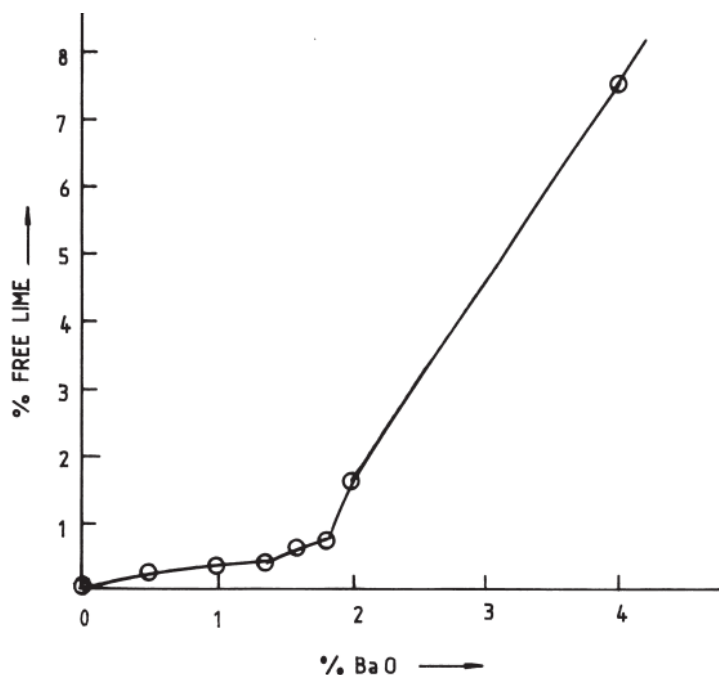
Mísitelnost BaO v alitu nebyla do roku 1970 známa, Kurdowski a Wallast ji stanovili na 1,5 mol. % (tj. 2,96 hm. %) při 1 600 °C [18], Appendino a Montorsi stanovili rozpustnost BaO pomocí sloučeniny $\text{Ca}_{1,86}\text{Ba}_{0,14}\text{SiO}_4$, která se tvoří při 1 450 °C a zjistili, že C_3S není schopné rozpustit BaO při vyšších koncentracích než 1 mol. % (tj. 1,99 hm. %). [19]

Katyal a kol. [15] připravili slínky čistého alitu a jeho tuhé roztoky s oxidem barnatým při 1 450 °C. Jako zdroj BaO použili BaCO_3 . Při obsahu BaO pod 1 hm. % nárůst volného vápna

je velice pomalý, pod 2 hm. % o něco rychlejší a nad 2 hm. % množství volného vápna roste velice rychle (viz obr. 9). Přepočtem na molární procenta lze zjistit, že do 1,85 hm. % BaO se množství přidaného BaO rovná množství vyloučeného volného vápna. Ionty Ca^{2+} jsou tedy zastoupeny ionty Ba^{2+} ale pouze do 1,85 hm. % zastoupení. Nad touto koncentrací dochází k rapidnímu nárůstu volného vápna, ionty Ba^{2+} ve vysoké koncentraci pravděpodobně způsobují rozklad C_3S na C_2S a volné vápno. Ionty Ba^{2+} jsou tedy schopny nahradit Ca^{2+} v minerálu C_3S pouze do koncentrace 1,85 hm. %.

Do 2 hm. % BaO vzniká triklinická forma alitu, nad 2 hm. % BaO pak monoklinická. Pomocí rentgenové difrakce byla nalezena sloučenina barya Ba_3SiO_5 vyskytující se nad 2 hm. % BaO, jiná sloučenina s barym nebyla objevena.

Dle XRD bylo zjištěno, že přidavkem BaO se mírně mění rozměry základní krystalografické mřížky a dále se snižuje teplota, při které proběhnou polymorfni změny. Vpravení iontů Ba^{2+} do alitu způsobí značné změny ve struktuře díky velice rozdílné velikosti iontů Ba^{2+} a Ca^{2+} (1,43 a 1,06 Å, resp.). Dále se přidavkem 0,1 až 4 hm. % BaO stabilizují postupně modifikace T_1 , T_2 a M_1 . [15]



Obr. 9

Nárůst množství volného vápna v závislosti na obsahu BaO [15]

2.6.2 Vliv přidavku oxidu barnatého do kalcium sulfoaluminátového cementu

Kalcium sulfoaluminátové cementy jsou složeny ze slínku, jehož základní fází je $\text{C}_4\text{A}_3\tilde{\text{S}}$ ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$). Tyto cementy jsou využívány jako expanzivní s vysokými počátečními pevnostmi a málo energeticky náročné díky nízké teplotě výpalu.

Přidavkem oxidu barnatého je možné, aby fáze $\text{C}_4\text{A}_3\tilde{\text{S}}$ existovala vedle alitu a belitu. Cement pak disponuje vlastnostmi Portlandského cementu i rychlou hydratací, vysokými počátečními pevnostmi a nízkým smršťováním při tunutí. [17]

Na belitický slínek baryum kalcium sulfoaluminátového cementu byl vydán v roce 2007 patent. Slínek je složen z jedné minerální fáze o složení 30 – 70 hm. % C_2S , 10 – 45 hm. %, C_3S 2 – 20 hm. % C_3A , 2 – 20 hm. % C_4AF a 5 – 45 hm. % baryum kalcium sulfoaluminátu

je $(3-x)\text{CaO}\cdot x\text{BaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$, kde $x = 0,25 - 3$. Podstatné výhody tohoto slínku jsou v jeho palitelnosti za nižších teplot, v možnosti využití nízko kvalitního vápence a ve vysoké rychlosti vývoje počátečních pevností při hydrataci cementu. [20]

Cheng Xin a kol. [21] studovali vliv nahrazení Ca^{2+} iontů v cementu o složení $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ za ionty Ba^{2+} . Pevnost nového cementu s optimální koncentrací Ba^{2+} iontů byla vyšší než pevnost cementu původního. Při stejných podmínkách výpalu pevnost roste pouze do určitého množství iontů Ba^{2+} , poté znovu klesá. Optimální množství nahrazení CaO v minerálu $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ za BaO je 1,25 hm. %, což vede k vysokým počátečním pevnostem.

Chen Lin a kol. [17] zjistili, že alit a kalcium sulfoaluminát koexistují v rozmezí teplot 1234 – 1317 °C díky přidavku BaO (v podobě BaCO_3). Přidavkem 0,1 a 0,3 hm. % BaO dochází k poklesu volného vápna při teplotách výpalu 1300 °C, zvýší se tedy palitelnost surovinové moučky. Přidavek vyššího množství BaO nepříznivě působí na vznik alitu. Při menších množstvích BaO jako je 0,1 hm. % a teplotě výpalu 1300 °C je množství vzniklého alitu vyšší než při jiných hmotnostních procentech BaO . Ovšem při vzrůstající teplotě výpalu dochází ke zvyšování množství volného vápna a snižování množství alitu, což je pravděpodobně způsobeno nahrazením iontů Ca^{2+} v alitu za ionty Ba^{2+} z oxidu barnatého. Správný obsah BaO tedy podporuje vznik alitu při nižších teplotách výpalu, vyšší teploty však zabraňují vzniku alitu. Slinek tedy šetří energii potřebnou na výpal.

Přítomnost BaO v kalcium sulfoaluminátovém cementu s alitem zvyšuje odolnost vůči síranovým vodám. Provedením experimentu, kdy byl tento cement vystaven několika cyklům zmrazení a následného rozmrazení, se za 28 dní tomuto cementu snížila pevnost v tlaku o 17,3 %, oproti tomu snížení pevnosti portlandského cementu činilo 29,5 %. [22]

2.6.3 Žáruvzdorný cement s barym

Rezaie a kol. [23] připravili barnato hlinitanový cement z uhličitanu barnatého, oxidu hlinitého a koloidní siliky. Ze směsi BaCO_3 , Al_2O_3 a SiO_2 vzniká sloučenina $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) zvaná celsian. Celsian je obecně odolný vysokým teplotám, jeho použití je rozšířeno zejména v keramice, kde se používá mj. na výrobu litých protéz pro biomedicínské aplikace, protože zabraňuje pronikání rentgenového záření. [23], [24]

Tyto cementy jsou výhodné pro svoji vysokou žáruvzdornost (odolné až 1850 °C), nízký koeficient tepelné roztažnosti, termální a chemickou stabilitu, ochranu proti gama a rentgenovému záření díky vysoké koncentraci barnato-hlinité fáze. [23]

2.7 Vliv SO_3 na tvorbu slínkových minerálů

Přítomnost SO_3 ovlivňuje množství i modifikaci C_3S . Při pokojové teplotě se v průmyslových slínkách nachází alit v modifikaci M_1 či M_3 nebo jejich směsi. Přítomnost SO_3 stabilizuje modifikaci M_1 , nad hranicí 1,2 – 2,4 hm. % obsahu SO_3 se ve slínku nachází C_3S pouze v modifikaci M_1 . Stabilizace modifikace M_3 je možná pomocí MgO . Se vzrůstajícím množstvím SO_3 je pro stabilizaci modifikace M_3 třeba vyšší obsah MgO . [5], [3], [9], [10], [25] a [26]

Zvyšující obsah SO_3 při nízkém obsahu alkálií v surovinové moučce způsobuje pokles obsahu alitu s odpovídajícím vzrůstem belitu. S rostoucím obsahem SO_3 roste také velikost krystalů alitu [9], [25], [26] a klesá množství fáze C_3A . [27] MgO je však schopno negativní efekt SO_3 kompenzovat. [26]

Vyšší koncentrace SO_3 v surovinové moučce negativně působí na nukleaci alitu. SO_3 způsobuje výrazné snížení viskozity a povrchového napětí slínkové taveniny – transportní

podmínky v tavenině se zlepší, ale klesá rozpustnost volného vápna. CaO se pomalu rozpouští a ihned je transportováno od shluků volného vápna, nevytvoří se proto potřebné přesycení taveniny volným vápnem pro vznik alitu. K růstu alitu začne docházet až při dostatečně vysoké koncentraci CaO v širší oblasti shluků a díky nízké viskozitě krystaly alitu začnou narůstat rychle, do značných velikostí, a to směrem do belitu i do shluků volného vápna.

Přítomnost SO_3 lze kompenzovat přidavkem oxidu K_2O , MgO či Na_2O . K_2O totiž zvyšuje viskozitu taveniny, čímž se zmenší rozdíl mezi rychlostí rozpouštění a rychlostí transportu CaO. MgO zvyšuje viskozitu méně, ale působí na vzrůst povrchového napětí taveniny, což zvýší rozpustnost CaO.

Výpalem zkušebních tablet s různým obsahem SO_3 bylo zjištěno, že belit zůstává během výpalu neustále v rovnováze s volným vápnem, alit přitom vzniká pouze v okrajových vrstvách slínkové tablety, kde došlo vlivem těkání k rychlému snížení koncentrace SO_3 . Zárodky krystalů alitu se netvoří vůbec nebo se zpožděním. Zárodků se pak vytvoří jen malé množství, z nichž alit roste rychle do velkých rozměrů. Přidavkem 5 hm. % SO_3 k surovinové moučce alit nevzniká uvnitř pálené tablety ani po čtyřech hodinách výpalu.

Bez přidavku SO_3 vznikají drobné jehličkovité krystaly alitu, které rostou směrem od volného vápna k belitu.

Ve slíncích dochází k tvorbě uzavřenin v alitu. Bez vyššího obsahu SO_3 (do 3 hm. % v surovinové moučce) jsou uzavřeniny tvořeny krystaly belitu. Přidavkem 5 hm. % SO_3 k surovinové moučce prudce vzrůstá obsah uzavřenin volného vápna ve vypálené tabletě. U běžného slínku dochází k růstu krystalů alitu od volného vápna k belitu, při vyšším obsahu SO_3 roste alit směrem do belitu i volného vápna. [9]

Pevnosti cementů, připravených ze slínku s vysokým obsahem SO_3 a nízkým obsahem alkálií, vzrůstají pomaleji, mají však vysokou odolnost vůči síranovým vodám. [27]

3 CÍL PRÁCE

Diplomová práce „Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku“ sleduje, jaká je schopnost barya vstupovat do slínkových minerálů v procesu výpalu portlandského slínku. Studie se zaměřuje také na to, jakým způsobem a do jakých slínkových minerálů (fází) baryum vstupuje a v jaké podobě v nich vystupuje.

Práce dále studuje vliv oxidu barnatého na tvorbu slínkových fází (zejména alitu) a na reaktivitu surovinové moučky. Cílem práce je popsat mechanismus a produkty procesu výpalu portlandského slínku s vyšším obsahem barya v surovinové moučce a porovnat dva možné zdroje oxidu barnatého – síran barnatý a uhličitan barnatý. Tato práce tak přispěje k výzkumu v oblasti pojiv pro stavby odolávající různým typům záření.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část popisuje přípravu vzorků a metody, jimiž byly analyzovány.

4.1 Použité suroviny a jejich analýza

Vápenec Čertovy schody

Hlavní složkou pro přípravu experimentálních surovinových mouček byl vápenec Čertovy schody. Kusový vápenec byl podrcen v laboratorním čelistovém drtiči na velikost pod 5 mm a následně pomlet na kulovém laboratorním mlýnu s náplní koule a cylbepsy na jemnost charakterizovanou zbytkem na síť 0,090 mm cca 15 hm. %, viz tabulka č. 5.

Granulometrický rozbor pomletého vápence byl proveden také na laserovém granulometru CILAS 920L v kapalném prostředí izopropylalkohol. Výsledná granulometrická křivka je patrná na obr. 10.

Pro stanovení chemického složení byl vzorek vykvarován a zjemněn na velikost částic pod 0,09 mm. Chemický rozbor, jehož výsledek je uveden v tabulce 6, byl proveden metodami silikátové analýzy na mokré cestě.

Tabulka č. 5

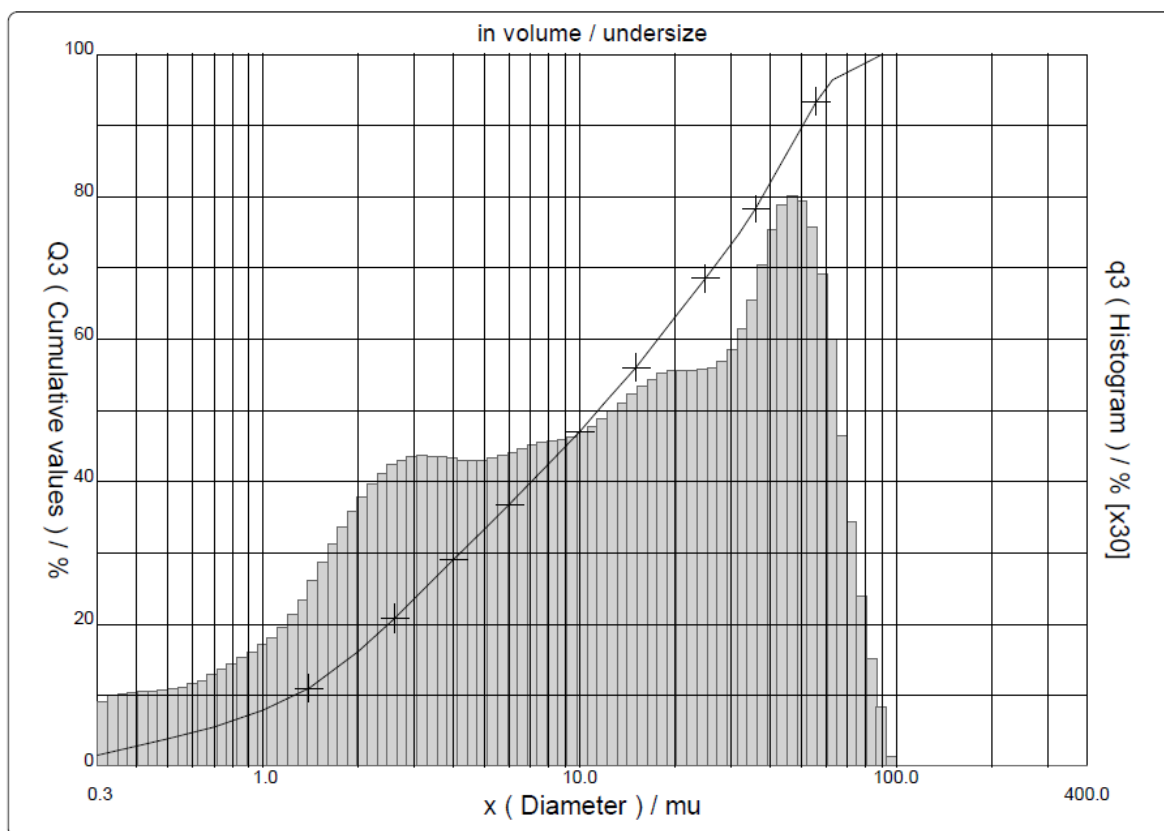
Sítový rozbor mletého vápence

Velikost ok v sítu [mm]	Nadsítné [hm. %]
0,045	31,0
0,063	24,2
0,090	14,9
0,125	6,0
0,200	0,8

Tabulka č. 6

Chemická analýza vápence Čertovy schody

Složka	Obsah složky [hm. %]	Složka	Obsah složky [hm. %]
SiO ₂	0,92	Na ₂ O	0,032
TiO ₂	<0,01	K ₂ O	0,069
Al ₂ O ₃	0,44	ztr.žih.	43,15
Fe ₂ O ₃	0,26	SO ₃ celk.	0,05
P ₂ O ₅	0,02	Celkem:	99,79
MnO	0,009	SO ₃ síran.	<0,01
MgO	0,43	Cl ⁻	0,010
CaO	54,41	vlhkost	0,37



Obr. 10

Granulometrická křivka mletého vápence stanovená na granulometru CILAS 920L

SUK (tj. Speciálně upravený křemen)

SUK byl pomlet v planetovém kulovém mlýnu s použitím achátových misek. Mletí probíhalo za sucha, každá dávka byla mleta asi 1 hodinu a zbytek na síť o velikosti otvoru 0,040 mm činil 0,7 hm. %.

Další složky

Dalšími složkami pro přípravu surovinové moučky byly chemikálie v p. a. čistotě:

- hydroxid hlinitý
- oxid železitý
- síran barnatý
- uhličitan barnatý
- uhličitan sodný
- uhličitan draselný

4.2 Příprava vzorků

Skladba základní surovinové moučky byla zvolena tak, aby výsledný srovnávací slínek bez přídavku BaO měl 60 – 65 hm. % alitu a přibližně 20 hm. % taveniny, v níž by mírně převažoval C₄AF nad C₃A.

Skladba této výchozí surovinové moučky byla počítána pomocí softwaru SMĚSI z výchozího chemického složení čtyř základních komponent (vápenc, SUK, Al(OH)₃ a

Fe₂O₃). Vhodnost skladby podle zadaných parametrů fázového složení byla ověřována kontrolním výpalem a stanovením fázového složení vzniklého slínku RTG difrakční analýzou pomocí Rietveldovy metody. Nejvhodnější poměr komponent byl ověřen kvantitativním stanovením fázového složení metodou mikroskopické bodové integrace.

Skladba základní surovinové moučky je uvedena v tabulce č. 7 a její chemické složení v tabulce č. 8. Do surovinové moučky byly dále přidány alkálie v podobě uhličitánů, a to v množství 0,3 hm. % Na₂O a 1,5 hm. % K₂O přepočteno na nulovou ztrátu žiháním. Toto množství alkálií odpovídalo přibližně reálnému obsahu alkálií v cementářských surovinových moučkách na vstupu do rotační pece. Moučka byla připravena v množství 5 kg a homogenizována 2 hodiny v zařízení Turbula s deseti porcelánovými koulemi.

Tabulka č. 7

Složení základní surovinové moučky v hmotnostních procentech

Složka	Obsah složky [hm. %]
Vápenec	78,32
SUK	15,03
Al(OH) ₃	4,69
Fe ₂ O ₃	1,96

Tabulka č. 8

Chemické složení základní surovinové moučky a z něho vypočítané sycení vápnem (SLP dle Lea – Parkera), silikátový modul (M_S) a aluminátový modul (M_A)

Složka	Obsah složky [hm. %]	Složka	Obsah složky [hm. %]
SiO ₂	14,04	CaO	42,92
TiO ₂	<0,01	Na ₂ O	0,11
Al ₂ O ₃	3,98	K ₂ O	0,92
Fe ₂ O ₃	2,07	ztr.žih.	35,55
P ₂ O ₅	<0,01	SO ₃ celk.	0,05
MnO	0,010	CELKEM	100,03
MgO	0,38	SO ₃ síran.	0,01
Ztr. suš.	0,45		
SLP	94,6		
M _S	2,32		
M _A	1,92		

Ze základní surovinové moučky byly připraveny další moučky v množství 200 g s odstupňovaným obsahem BaO, jenž činil 0,5; 1; 2; 3; 4 a 5 hm. %. Jako nositelé BaO byly použity sloučeniny BaSO₄ a BaCO₃. Seznam 13 vzorků připravených z těchto mouček je uveden v tabulce č. 9. Homogenizace mouček probíhala v menším zařízení Turbula po jednu hodinu s použitím pěti korundových válečků.

Tabulka č. 9

Připravené vzorky a jejich obsah BaO

Název vzorku	Obsah BaO [hm. %]	Zdroj BaO
S0	0,0	—
0,5C	0,5	BaCO ₃
1C	1,0	BaCO ₃
2C	2,0	BaCO ₃
3C	3,0	BaCO ₃
4C	4,0	BaCO ₃
5C	5,0	BaCO ₃
0,5S	0,5	BaSO ₄
1S	1,0	BaSO ₄
2S	2,0	BaSO ₄
3S	3,0	BaSO ₄
4S	4,0	BaSO ₄
5S	5,0	BaSO ₄

4.2.1 Metoda rovnovážného výpalu

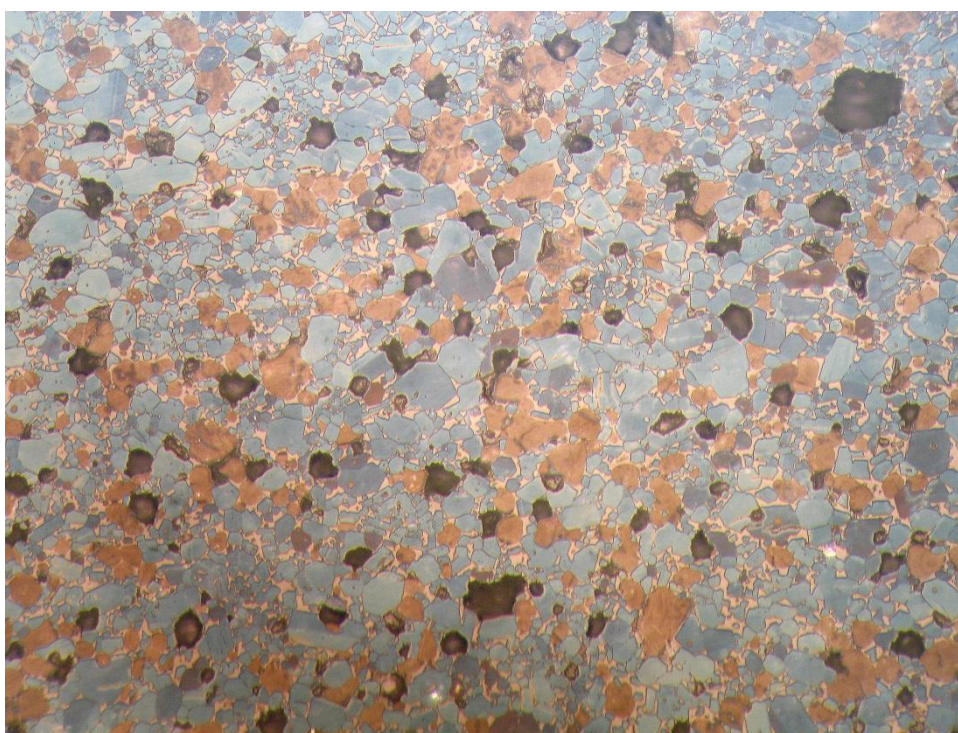
Všech 13 surovinových mouček bylo vypáleno na slínek metodou tzv. rovnovážného výpalu. Podstata tohoto postupu spočívá v tom, že vznikne slínek, ve kterém zcela doreaguje volné CaO (u přesycených mouček doreaguje belit) a vytvoří se homogenní struktura, která usnadňuje stanovení kvantitativního fázového složení mikroskopickou metodou.

**Obr. 11***Superkantová pec v laboratoři VUSTAH*

Postup výpalu metodou rovnovážného výpalu:

- Ze surovinové moučky byla vylisována tableta s průměrem 4 cm a hmotností 100 g.
- Byly provedeny dva výpaly v programovatelné superkantlové peci (viz obr. 11):
 - První výpal s režimem: nárůst teploty – 10 °C/min, konečná teplota – 1100 °C, izotermní výdrž – 4 hod, kalcinovaná tableta byla pomleta na jemnost pod 0,09 mm, vylisována nová tableta.
 - Druhý výpal s režimem: nárůst teploty – 10 °C/min, konečná teplota – 1450 °C a izotermní výdrž – 4 hod, pomalé chlazení v peci do 1200 °C.

Takto provedený výpal zaručí vznik homogenní struktury slínku a pomalé chlazení způsobí dokonalé a oddělené vykryštalování složek slínkové taveniny C_3A a C_4AF (viz příklad na obr. 12). Struktura tohoto slínku pak umožní jednoduché a přesné stanovení kvantitativního fázového složení metodou mikroskopické bodové integrace (viz následující kapitola) [28].



Obr. 12

Příklad mikrostruktury rovnovážně vypáleného slínku: modré krystaly – alit (C_3S), hnědá zrna – belit (C_2S), světlé plošky mezi krystaly a zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 150krát.

4.3 Určení fázového složení slínek metodou mikroskopické bodové integrace

Pro stanovení přesného kvantitativního fázového složení slouží metoda mikroskopické bodové integrace. Z napříč rozřezaných slínkových tablet byly připraveny na povrchu leštěné nábrusy, jež byly pozorovány v odraženém světle petrografického polarizačního mikroskopu. Na nábrusech bylo analyzováno vždy tisíc bodů, jež byly na vzorku rovnoměrně rozmístěny. V každém bodě bylo určeno, o jaký minerál se jedná. Pro dokonalé odlišení jednotlivých slínkových minerálů byl povrch nábrusu před analýzou obarven parami kyseliny octové [29]. Kvantitativní fázové složení je tímto postupem stanoveno v objemových procentech. Pro přepočet na procenta hmotnostní byly použity následující specifické hmotnosti slínkových minerálů: $C_3S - 3,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_2S - 3,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_3A - 3,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $C_4AF - 3,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a volné vápno $3,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Při integraci byly vynechány okrajové části tablet (asi 2 mm), které díky úniku těkavých složek vykazovaly odlišné fázové složení než vnitřní část tablet.

Z fázového složení byly vypočteny rovnovážné obsahy alitu a belitu, tj. množství alitu a belitu, jež by bylo přítomno ve slínku s nulovým obsahem vol. CaO. Tato množství byla vypočítána dle vztahů uvedených v rovnici (19) a (20).

Rovnovážný obsah alitu:

$$C_3S_{\text{rov}} = 4,219 \cdot C_{\text{vol}} + C_3S \quad (19)$$

Rovnovážný obsah belitu:

$$C_2S_{\text{rov}} = 100 - C_3S_{\text{rov}} - C_3A - C_4AF \quad (20)$$

4.4 Rentgenová difrakční analýza

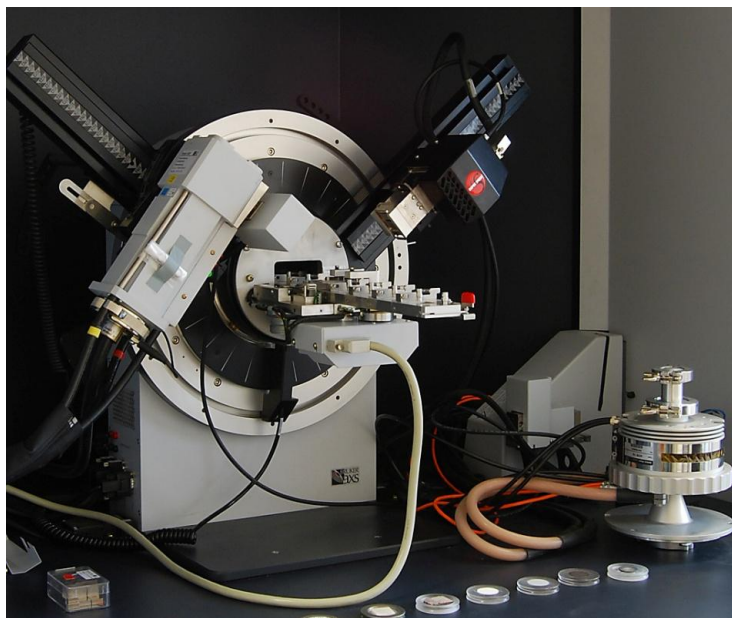
Difrakční prášková analýza je technika využívající rentgenové záření, neutronovou či elektronovou difrakci na prášcích nebo mikrokrytalických vzorcích pro strukturní a fázovou charakterizaci vzorku. Rentgenová difrakční analýza se využívá i pro studium na tenkých vrstvách, analýzu textur a výzkum nanomateriálů, který je v dnešní době velmi rozvíjen. Metoda je poměrně jednoduchá a podává veliké množství informací globálních parametrů, na rozdíl od elektronové mikroskopie nevyhodnocuje pouze malou část vzorku, ale pojímá ho globálně.

Rentgenové záření je zářením elektromagnetickým o vlnové délce 10^{-2} až 10 nm. Ozářením primárním rtg. zářením z rtg. trubice vznikají vakance – odstranění elektronu ve vnitřní elektronové slupce atomu. Vakance jsou zaplněny přechodem elektronů z vyšších energetických hladin za vyzáření charakteristického záření.

Atomy krystalických látek jsou pravidelně periodicky umístěny do mřížky. Po rozptýlení a následné interferenci rentgenového záření dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejich poloha, intenzita a tvar závisí na druhu a uspořádání atomů v prostoru. Každá krystalická látka má rozdílný sobě vlastní difraktogram. Na základě získaných difraktogramů jsme schopni identifikovat, o kterou látku se jedná, a zároveň z její intenzity určit přibližné množství dané látky ve vzorku. Rozptyl a interference záření se řídí podle Braggova zákona uvedeného v rovnici (21).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (21)$$

d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n je celé číslo charakteristické pro řád difrakce (většinou se pracuje s 1. řádem) a λ je vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky.



Obr. 13
XRD difraktometr Bruker D8 Advance [30]

Stanovení fázového složení slínek bylo provedeno RTG difrakční analýzou na aparatuře Bruker D8 Advance (viz obr.13) s Cu anodou ($\lambda K_{\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$) a variabilními divergenčními clonami při Θ - Θ reflexní Bragg-Brentano parfokusační geometrii. Kvantitativní fázová analýza byla stanovena Rietveldovou bezstandardovou analýzou.

4.4.1 XRD Rietveldova analýza

XRD Rietveldova analýza slouží k vyhodnocení difrakčního záznamu polykrystalických materiálů. Touto metodou lze řešit struktury práškových látek, které nelze připravit jako monokrystaly. Měří se kvantita jednotlivých fází přítomných ve vzorku, je však třeba dopředu znát strukturu všech přítomných fází. Program pro Rietveldovu metodu přesně porovnává ideální strukturu s měřeným vzorkem.

Rietveldova metoda je z matematického pohledu metodou nejmenších čtverců, naměřený difraktogram se co nejlépe nafituje difraktogramem počítaným. Parametry, které jsou upřesňovány, bývají parametry reálné struktury jednotlivých fází (mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů, obsazení jednotlivých atomových poloh, teplotní parametry), parametry pozadí a škálové faktory pro jednotlivé fáze. [31], [32]

4.5 Tvorba alitu ve slíncích s obsahem BaO

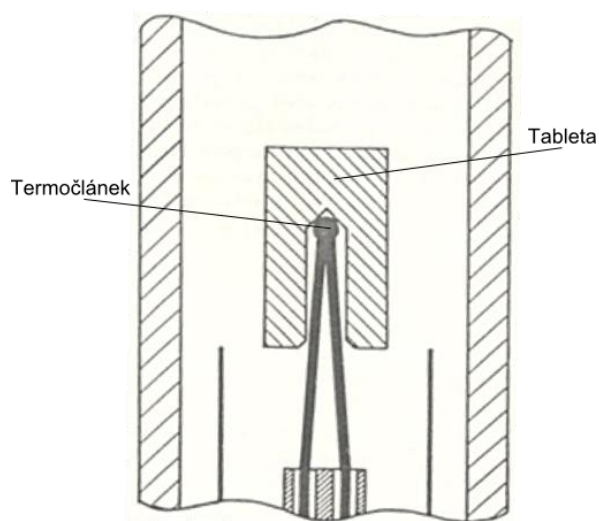
Na základě stanovení kvantitativního fázového složení slínek dotovaných BaO byly vybrány následující surovinové moučky pro detailní sledování procesu tvorby alitu – SM 0, SM 1C, SM 3C, SM 1S a SM 5S. Ze surovinových mouček byly připraveny tabletky o

hmotnosti asi 54 mg, které byly páleny v peci s manipulátorem [33] s osmi různými prodlevami (20 s, 30 s, 1, 2, 4, 8, 16 a 30 min) při teplotě 1430 °C. Teploty izotermního výpalu je v této peci dosaženo za 20 s po vložení surovinové tablety do žárového pásma, tableta je zavěšena přímo na svar termočlánek (viz obr. 15). Vývoj struktury slínek byl sledován na leštěných nábrusech obarvených parami kyseliny octové pomocí odrazové mikroskopie.



Obr. 14

Pec s manipulátorem pro izotermní výpaly slínek



Obr. 15

Řez pecí s manipulátorem – tableta zavěšená na svar termočlánek

4.6 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

ICP-OES je analytická spektrální metoda kombinující ICP jako zdroj kladně nabitých částic a optickou emisní spektrometrii (OES), která tyto částice detekuje. Základním principem je přeměna atomů prvků ve vzorku do iontů pomocí plazmového zdroje. Tyto ionty jsou poté separovány a detekovány optickým spektrometrem. Technika je vhodná i pro měření stopových množství prvků.

Metoda je založena na emisi fotonů z atomů a iontů, které byly excitovány v radiofrekvenčním generátoru. Vzorky mohou být použity přímo kapalné či plynné, pevné je třeba převést do roztoku. Roztok vzorku je nejprve převeden na aerosol, jenž směřuje k plazmovému hořáku. Ve středu hořáku indukčně vázané plazma (ICP) udržuje teplotu okolo 10 000 K, aerosol je tedy ihned zplyněn. Další kolizi s plazmatem jsou atomy excitovány. Atomy i ionty v excitovaném stavu mohou zrelaxovat na základní tvar za vyzáření fotonu. Tyto fotony mají charakteristickou energii pro danou strukturu kvantové hladiny iontů či atomů. Tedy díky vlnové délce fotonů je možné určit, z jakého prvku pocházejí, kvantita fotonů přitom určuje koncentraci daného prvku ve vzorku.

Fotony emitované ICP jsou shromažďovány pomocí čočky nebo konkávního zrcadla. Tato zaměřovací technika směřuje obraz ICP do vstupního zařízení, které separuje vlnovou délku (monochromátor). Určitá vlnová délka vystupující z monochromátoru je fotodetektozem převedena na elektrický signál. Signál je zesílen, zpracován a zobrazen na PC. [34], [35]



Obr. 16

ICP-OES Ultima 2 firmy Horiba [35]

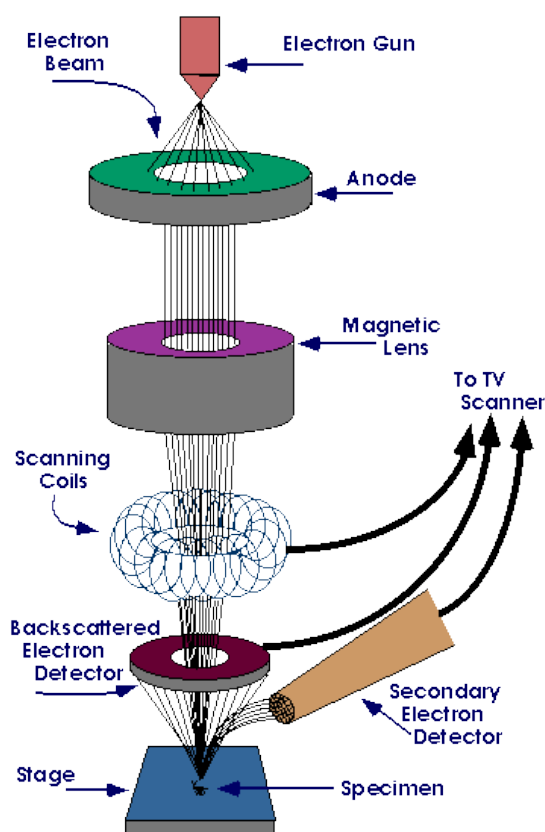
Vzorky pro ICP-OES byly připraveny následujícím způsobem:

- Bylo naváženo přesně asi 0,1 g rozemletého slínku
- Byla přidána směs kyselin 12 ml 35% HCl a 6 ml 100% HNO₃, nakonec 2 ml 35% H₂O₂
- Směs byla promíchána a 30 min ponechána pod hodinovým sklem za laboratorní teploty
- Směs byla pod hodinovým sklem vařena při 120 °C na varné desce po dobu asi 60 min
- Po vychladnutí byla směs zfiltrována a filtrát doplněn do odměrné baňky na 200 ml

4.7 Rastrovací elektronový mikroskop s energiově dispersním detektorem

Rastrovací elektronový mikroskop (zkratka SEM z anglického *Scanning Electron Microscope*) je technika disponující jedinečnými možnostmi v analýze povrchů. Na rozdíl od optického mikroskopu, který vytváří obraz odrazem světla z povrchu vzorku, SEM využívá elektronů s vysokou energií k detekci různých druhů signálu z povrchu vzorku. Elektronové paprsky mají menší vlnovou délku než fotony, proto je možné dosáhnout lepších rozlišovacích schopností, běžně se dosahuje zvětšení okolo 30 000×.

Signály, které pocházejí z interakce mezi elektrony a vzorkem, poskytují informaci o vzorku zahrnující morfologii povrchu, chemické složení, krystalovou strukturu a orientaci materiálů, které tvoří vzorek. Nejčastěji je analyzována určitá plocha povrchu vzorku, která je zobrazena ve dvou-dimensionálním obrázku, jenž zobrazuje požadované vlastnosti. SEM je také schopno provést bodovou analýzu, jež se provádí zejména při kvalitativním či semi-kvalitativním určení chemického složení za použití energiově dispersního detektoru (zkratka EDS – z anglického *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*). [36]



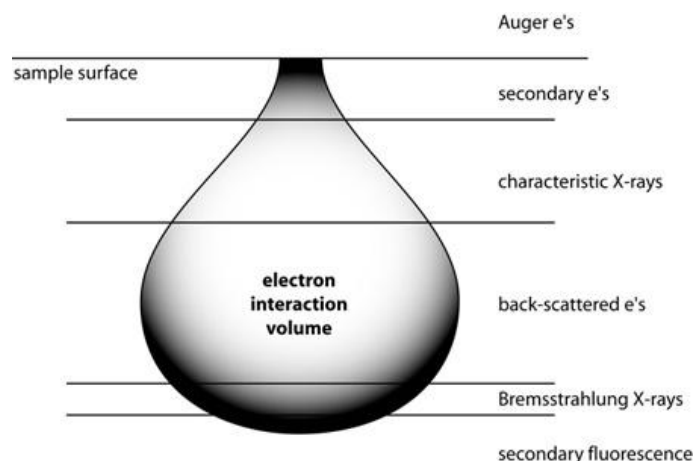
Obr. 17

Základní princip rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) [37]

Hlavními komponentami SEM mikroskopu jsou elektronové dělo, systém několika magnetických čoček, skenovací cívka, detektor zpětně odražených elektronů a detektor sekundárních elektronů (viz obr. 17). Urychlené elektrony nesou značné množství kinetické energie, která se rozptýlí ve formě různých signálů po interakci se vzorkem. Tyto signály zahrnují sekundární elektrony (zkratka SE z anglického *Secondary Electrons*) zobrazující topografii a morfologii povrchu, zpětně odražené elektrony (zkratka BSE z anglického

Backscattered Electrons) dávající informaci o chemickém složení, charakteristické rentgenové záření, viditelné světlo (katodo-luminiscenci) a teplo.

Srážky primárního záření elektronů s atomy vzorku bývají z pravidla dvojího druhu – elastické (elektron – jádro) a neelastické (elektron – elektron). Elastické srážky vedou ke vzniku BSE. Čím větší počet elektronů, tím větší počet BSE, tedy i vyšší protonové číslo a tím světlejší plochy. Neelastické srážky dodávají energii elektronům uvnitř vzorku, jež opouštějí atom jako SE s mnohem nižší energií než elektrony primárního svazku. Vakance jsou následně kaskádovitě zaplněny elektrony z vyšších hladin za vyzáření charakteristického RTG záření, jehož intenzita je vztažena k rozdílu energetických hladin elektronů. [36], [38]



Obr. 18

Signály zachytitelné pomocí SEM díky interakci se svazkem elektronů [38]

Mezi detektory, které jsou k analýze emisí vč. RTG záření použity, patří EDS. Detektor je schopen oddělit charakteristické RTG záření různých prvků do spekter a software pro EDS rozezná, o jaký prvek se jedná a v jakém množství se ve vzorku vyskytuje. EDS tedy zjišťuje chemické složení v dané oblasti, jejíž velikost může být pouze několik mikrometrů, nebo vykresluje celou mapu prvkového složení v širší oblasti (tzv. *Element Composition Map*).

EDS detektor se skládá z krystalu, jenž absorbuje energii přicházejícího RTG záření, krystal uvolní elektrony, které se stanou vodivými. Absorpcí RTG záření je převedena energie individuálních RTG paprsků na elektrický náboj odpovídající velikosti. Elektrické pulzy korespondují s charakteristickým RTG zářením určitého prvku. [39]

Vzorky pro SEM byly vybroušeny, naleštěny s použitím diamantové pasty a očištěny etanolem. Vzorky byly pozlaceny v přístroji Sputter Coater firmy Polaron, zlaceno bylo po dobu 60 s, s napětím 1,2 kV, proudem 12 mA a tlakem 5 Pa v inertním plynu Argonu o čistotě 99,996.

Jako fiktivní standard pro EDS byl použit jeden vzorek slínku, a to vzorek 5C (tedy s 5 hm. % BaO za použití BaCO₃). Množství barya bylo testováno na šesti plochách tohoto slínku o velikostech 2,4 × 1,7 mm, process time 5, spectrum range 10 keV a 1000 kanálů, kalibrace svazků proběhla křemíkem, urychlovací napětí 10 kV, PC 17, 25,53 nA. Každá plocha byla analyzována po 67 s, dead time byl 25 % a rychlost načítání 6 000 cps (*counts per second*). Ostatní vzorky byly vztaženy k tomuto „standardu“, byly tedy porovnány mezi sebou.

4.8 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

Sledování vlivu BaO na hlavní slínkové procesy, kterými jsou tvorba belitu (exotermní reakce) a vznik slínkové taveniny (endotermní reakce), je umožněno diferenční termickou analýzou.

Termickými metodami jsou pozorovány probíhající děje surovinové moučky při změně teploty. Energetickými změnami či změnou hmotnosti vzorku je možné určit právě probíhající děj. DTA křivka je závislost teplotního rozdílu na teplotě (čase). Ve srovnávacím vzorku neprobíhají během teplotních změn žádné fyzikální ani chemické procesy. Exotermický, resp. endotermní děj se projeví zvýšením, resp. snížením teploty zkoumaného vzorku oproti srovnávacímu, na DTA křivce se objeví maximum, resp. minimum. Velikost kladné či záporné odchylky (píku) je tím větší, čím je složky ve vzorku více. Plocha píku odpovídá vybavenému či spotřebovanému teplu.

Průběh diferenčních termických křivek, které získáme z analýzy, je pro každý děj charakteristický.

Pomocí přístroje TG-DTA se stanovuje probíhající děj i podle termogravimetrických změn, pozorována je tedy změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě (času). Při úbytku hmotnosti nastává na křivce sestupný schod, dochází ke změnám složení. Teploty, při kterých se tedy změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti.

Ohřev vzorků je elektrický, případné chlazení se provádí stlačeným vzduchem, vše probíhá v inertní atmosféře, obvykle se pracuje do teplot až 1500 °C. Vzorek bývá v kelímku napojeném na citlivé váhy, srovnávací látka je pak ve vedlejším kelímku, přičemž jsou oba kelímky propojeny s teplotními čidly. [40]

Pro termogravimetrickou a diferenční termickou analýzu byl použit přístroj Netzsch STA 429. Každého vzorku bylo naváženo s přesností na setinu miligramu cca 300 mg vzorku. Teplota byla zvyšována rychlostí 10 °C·min⁻¹ až na teplotu 1400 °C.

Byly sledovány vlastnosti vybraných surovinových mouček (SM 0, SM 3C, SM 3S, SM 5C a SM 5S), přičemž byly zaznamenávány závislosti DTA, TG a DTG na teplotě.

4.9 Izotermická kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie je využívána k monitorování termální aktivity nebo toku tepla při chemických, fyzikálních a biologických procesech. Při analýze probíhající bez destruktivních změn je sledováno spotřebované či produkováné teplo. Tvar křivky toku tepla charakterizuje proces hydratace cementu a fáze přítomné v komplexu. Metoda slouží nejen k analýze hydratace, ale také jejího absolutního počátku, indukční periody a vlivu příměsí.

Mikrokalorimetrem je měřeno několik vzorků současně za izotermických podmínek po dobu několika dní až týdnů. Do jednotlivých kanálů je vložen vzorek, k němuž je paralelně zapojen vzorek referenční. Při jakékoliv změně teploty prostředí tuto změnu pocítí oba vzorky stejně, je tedy možné eliminovat vnější faktory a snímat pouze teplotu reakcí. Teplotní změny okolí jsou však samotným přístrojem minimalizovány. [41]



Obr. 19

Izotermický mikrokalořimetr TAM Air firmy TA Instruments [41]

Měření probíhalo na osmikanálovém izotermickém mikrokalořimetru TAM Air firmy TA Instruments (viz obr. 19), který je navržen pro studium tuhnutí hydraulických pojiv. Množství vzorku se do kalořimetru vkládá minimální – do 20 ml. Vodní součinitel cementové pasty byl nastaven na $w/c = 0,28$. Měřeno bylo všech 13 vzorků, tedy slínky s různým přířavkem $BaCO_3$ či $BaSO_4$ do SM. Slínky byly pomlety stejným způsobem, naváženo bylo vždy přesně 1,000 g.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Následující kapitola popisuje výsledky zkoumání vlivu přídavku BaO v podobě BaCO₃ a BaSO₄ na vlastnosti portlandského slínku. Zaměřuje se zejména na množství, poměr a povahu jednotlivých slínkových fází, přítomnost barya ve slínkových fázích, vliv BaO na hlavní slínkové procesy a hydrataci namletých slínků.

5.1 Určení fázového složení slínků metodou mikroskopické bodové integrace

Výše popsanou metodou (viz kapitola 4.3) byly integrovány jednotlivé vzorky na 1000 úhozů.

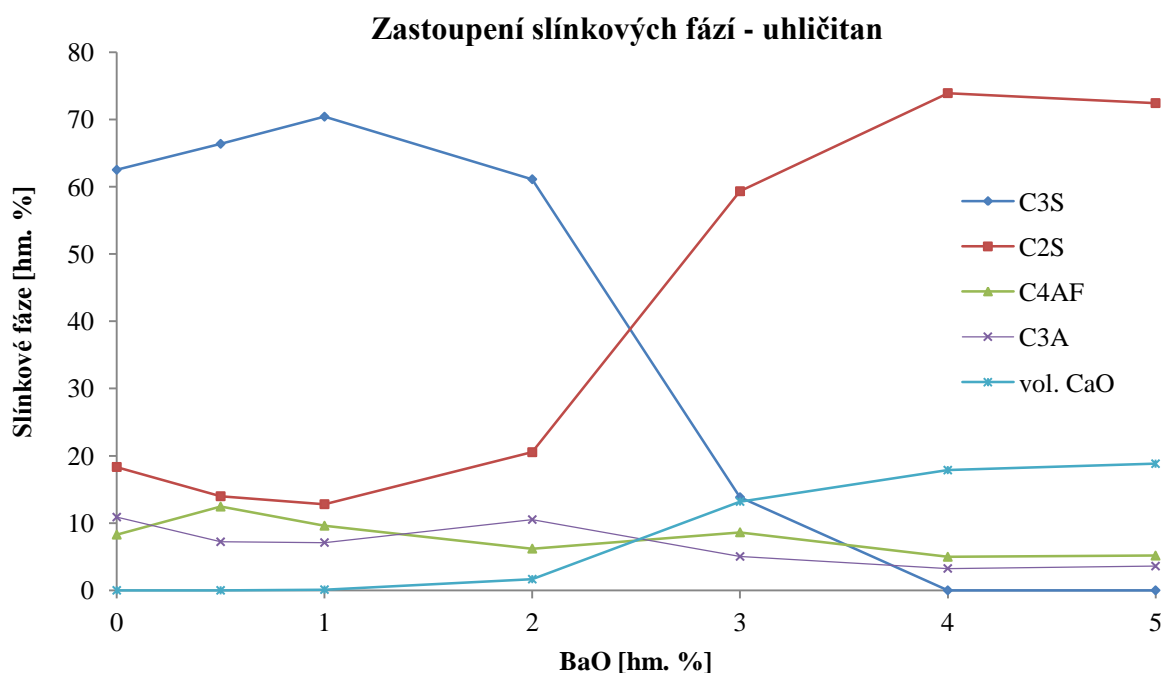
5.1.1 Slínky s obsahem BaCO₃ v SM

V tabulce č. 10 a grafu č. 1 je uvedeno kvantitativní fázové složení slínků s odstupňovaným obsahem BaO stanovené metodou mikroskopické bodové integrace. V tabulce jsou také uvedeny vypočtené rovnovážné obsahy alitu a belitu.

Tabulka č. 10

Kvantitativní fázové složení slínků stanovené metodou mikroskopické bodové integrace. Obsahy jsou uvedeny v hm. procentech, zdrojem BaO je BaCO₃

Označení:	S0	0,5C	1C	2C	3C	4C	5C
C ₃ S	62,5	66,4	70,4	61,1	13,8	0,0	0,0
C ₂ S	18,3	14,0	12,8	20,5	59,3	73,9	72,4
C ₃ A	10,9	7,2	7,1	10,5	5,0	3,3	3,6
C ₄ AF	8,3	12,4	9,6	6,2	8,6	5,0	5,2
C _{vol}	0,0	0,0	0,1	1,7	13,2	17,9	18,8
C ₃ S _{rov}	62,5	66,4	70,8	68,1	69,5	75,4	79,4
C ₂ S _{rov}	18,3	14,0	12,5	15,2	16,9	16,4	11,8



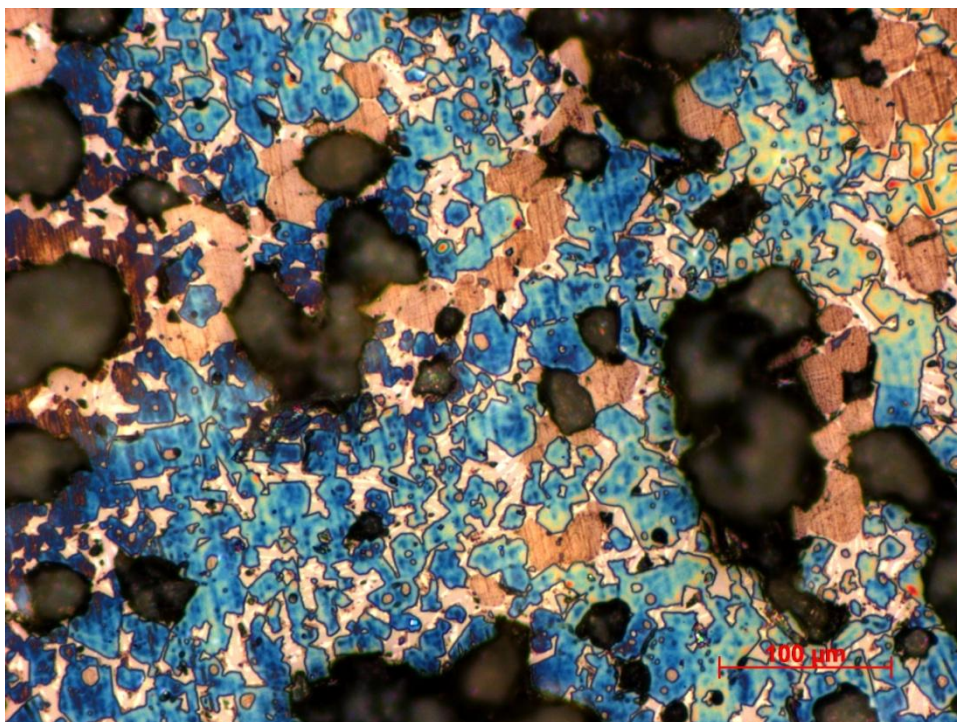
Graf č. 1

Grafické znázornění fázového složení slínek s obsahem BaCO_3 v SM stanoveného mikroskopickou bodovou integrací

Z grafu č. 1 je patrné, že se stoupajícím obsahem BaO klesá ve vzorku podíl alitu a stoupá podíl belitu a volného vápna. Podíl celkové mezerní hmoty, tedy obsah taveniny, mírně klesá z důvodu přidavku BaO, čímž se snižuje celkový obsah taveninotvorných oxidů Al_2O_3 a Fe_2O_3 v SM. Zpočátku obsah alitu roste, protože BaO pravděpodobně přispívá k nárůstu sycení vápnem a zastupuje v alitu CaO. Při vyšším obsahu než 1 hm. % BaO již převažuje negativní vliv na tvorbu alitu. Podíl belitu a volného vápna rychleji narůstá od 3 hm. % BaO na úkor alitu. Nejvyšších hodnot belitu a vol. CaO je dosaženo přidavkem 4 a 5 hm. % BaO k SM, kde již není přítomen žádný alit, resp. je přítomen pouze v okrajových částech tablety, které nebyly do integrace zahrnuty.

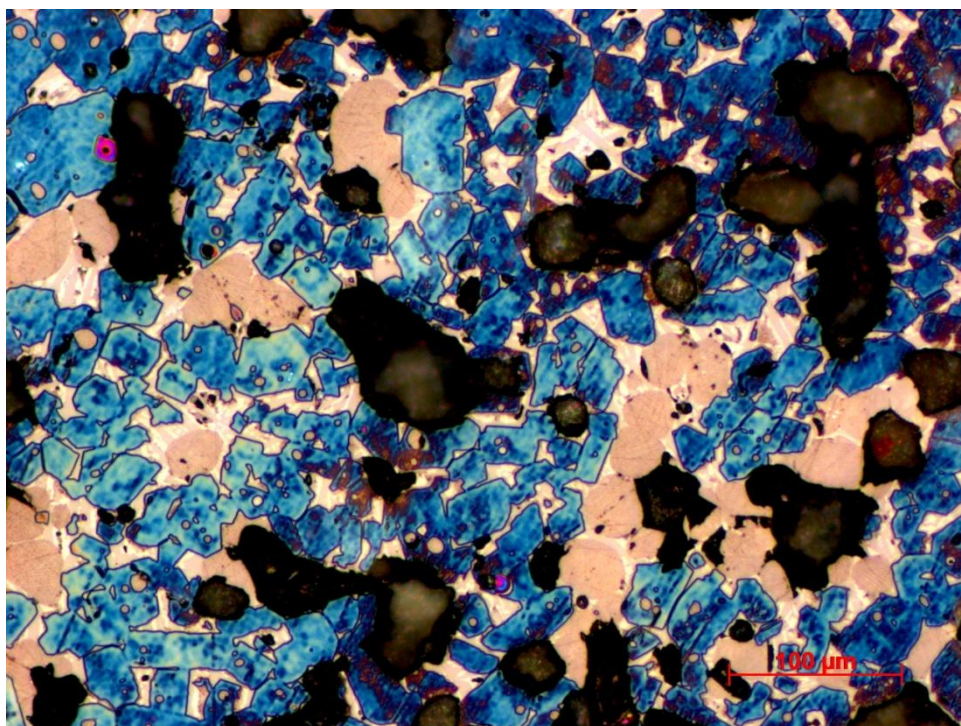
Na následujících fotografiích ze světelného mikroskopu (obr. 20 až 23) jsou patrné změny ve struktuře a v poměru jednotlivých fází při různém přidavku BaO k SM. Změny nenastávají jen v poměru fází, dochází také k proměnám ve velikosti jednotlivých zrn. Průměrný nejdelší úhlopříčný rozměr krystalu alitu ve slínku S0 se pohybuje okolo 25 μm , u slínku 3C vzroste na asi 50 μm . Zrno belitu vzrůstá z asi 25 μm ve vzorku S0 na asi 32 μm ve vzorku 3C, ve vzorku 5C dosahuje velikosti asi 40 μm . Rozměry zrn jsou stanoveny pouze odhadem, velikosti zrn jsou v rámci vzorku velice odlišné. Z fotografií je však patrný mírný nárůst jejich velikostí.

Na fotografiích byly dále pozorovány uzavřeniny v alitu, které jsou při nižších koncentracích BaO tvořeny pouze belitem, při vyšších koncentracích i vol. CaO.



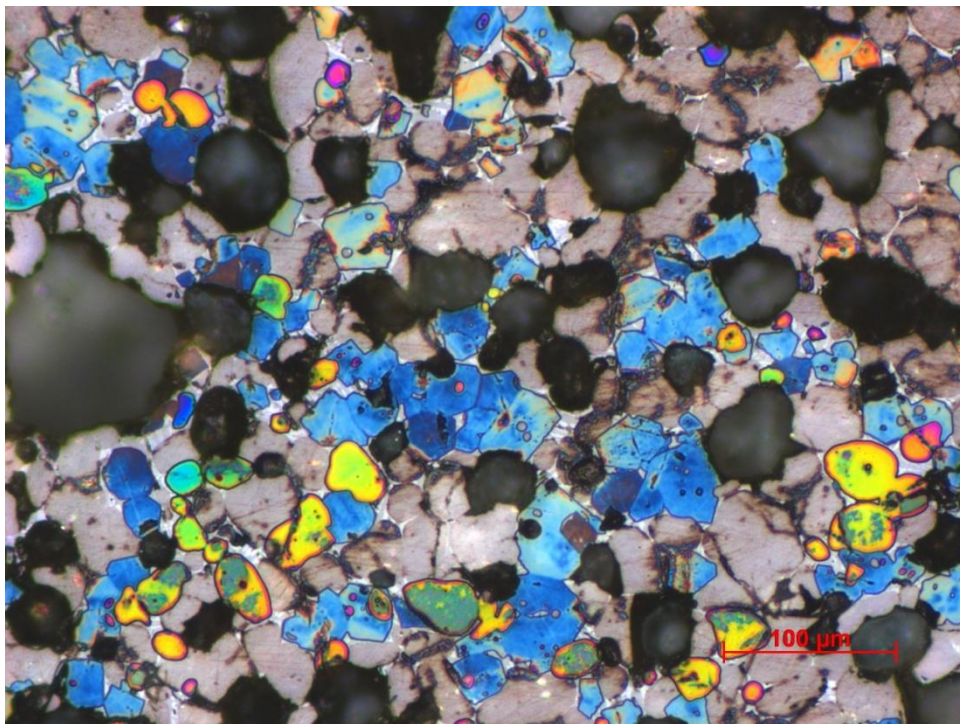
Obr. 20

Slínek S0, modré krystaly (místně do žluta) – alit, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrna – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



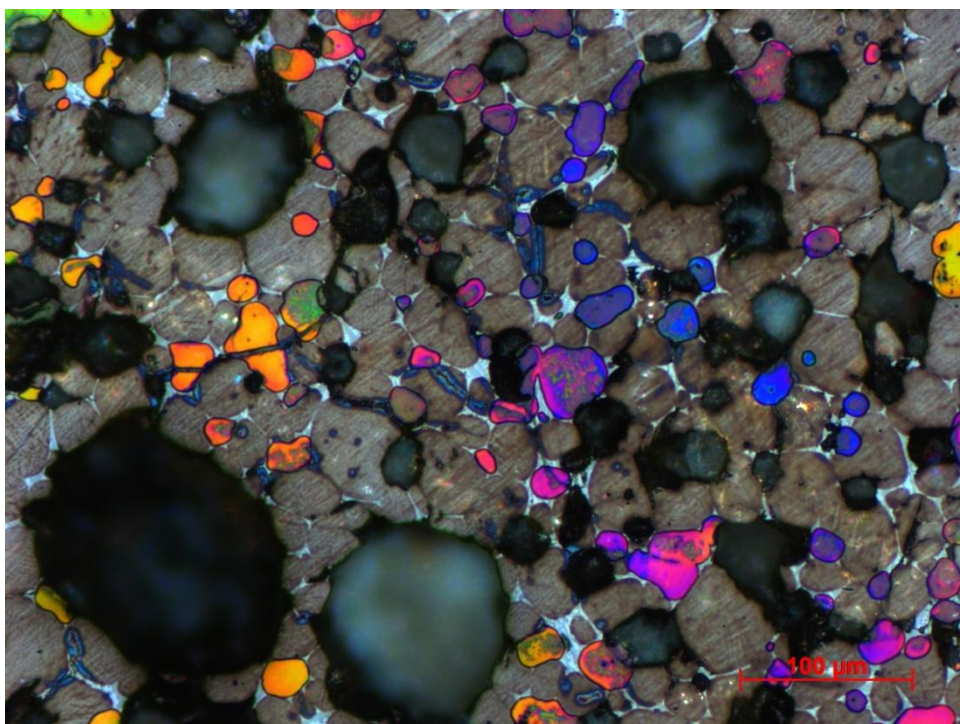
Obr. 21

Slínek 1C, modré krystaly – alit, béžová zrna – belit, růžové malé zrno – volné vápno, světlé plošky mezi zrna – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



Obr. 22

Slínek 3C, modré krystaly – alit, hnědošedá zrna – belit, přebarvené oblasti (žlutá, oranžová, růžová, zelená) – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerční hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



Obr. 23

Slínek 5C, alit se nevyskytuje, hnědá zrna – belit, přebarvené oblasti (oranžová, růžová, fialová, tmavě modrá) – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerční hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.

Dle literatury [15] je možné, že BaO je schopen nahradit CaO ve slínkových minerálech, a to do určitého množství, jež se uvádí okolo 2,0 hm. %. [15], [19] a [18] Při vyšším obsahu BaO již nevstupuje do slínkových fází. Ionty Ba^{2+} způsobují pravděpodobně rozklad C_3S na C_2S a vol. CaO.

Ve vzorku 2C se množství vol. CaO (1,7 hm. %) hmotnostně blíží množství BaO (2 hm. %). Avšak přepočtem na molární poměr obou oxidů je množství vol. CaO značně větší: $CaO / BaO = 2,3$. Množství BaO, při kterém nastane nejvyšší nahrazení CaO za BaO ve slínkových minerálech, se tedy nachází mezi 1,0 a 2,0 hm. %. Při optimálním množství BaO nahrazuje CaO za vyloučení přebytečného CaO v podobě vol. CaO. Obsah alitu zpočátku roste, protože BaO pravděpodobně přispívá k nárůstu sycení vápnem a zastupuje v alitu CaO.

Při nejvyšším obsahu BaO (ve slínkách 4C a 5C) ionty Ba^{2+} buď způsobily rozklad veškerého alitu na belit a vol. CaO, nebo zcela potlačily reakci vzniku alitu.

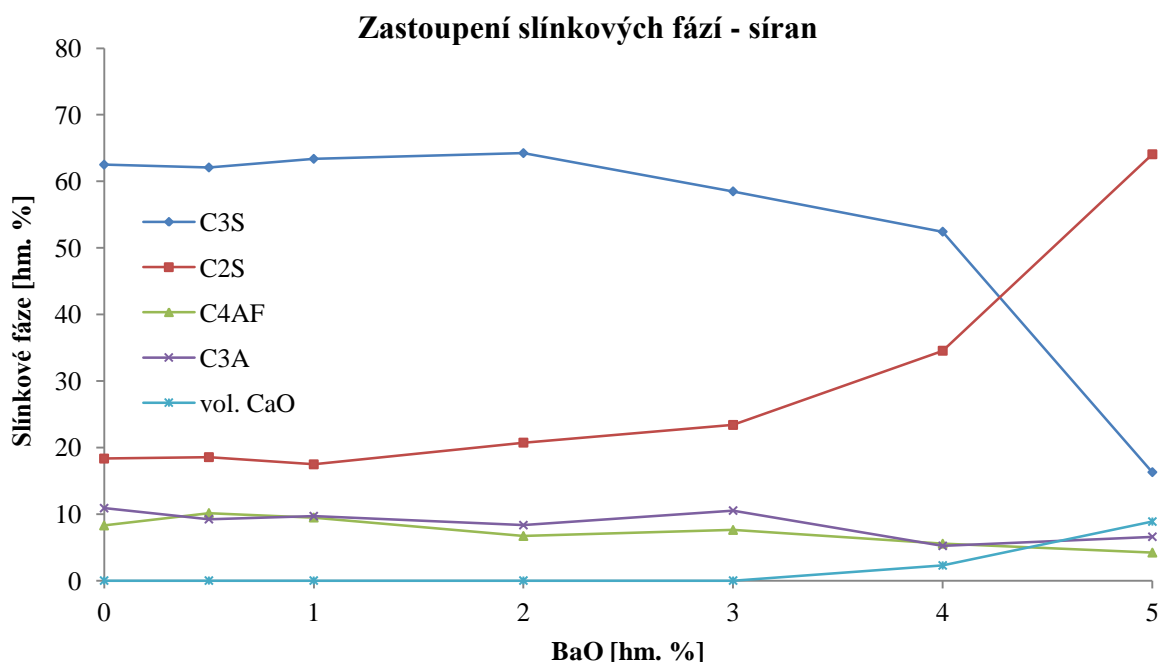
5.1.2 Slínky s obsahem $BaSO_4$ v SM

V tabulce č. 11 a grafu č. 2 je uvedeno kvantitativní fázové složení slínek s odstupňovaným obsahem BaO stanovené metodou mikroskopické bodové integrace. V tabulce jsou také uvedeny vypočtené rovnovážné obsahy alitu a belitu.

Tabulka č. 11

Kvantitativní fázové složení slínek stanovené metodou mikroskopické bodové integrace. Obsahy jsou uvedeny v hm. procentech, zdrojem BaO je $BaSO_4$

Označení:	S0	0,5S	1S	2S	3S	4S	5S
C_3S	62,5	62,1	63,4	64,2	58,5	52,4	16,3
C_2S	18,3	18,5	17,5	20,7	23,4	34,5	64,1
C_3A	10,9	9,2	9,7	8,3	10,5	5,2	6,6
C_4AF	8,3	10,1	9,5	6,7	7,6	5,5	4,2
C_{vol}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	8,9
C_3S_{rov}	62,5	62,1	63,4	64,2	58,5	62,0	53,7
C_2S_{rov}	18,3	18,5	17,5	20,7	23,4	27,2	35,5



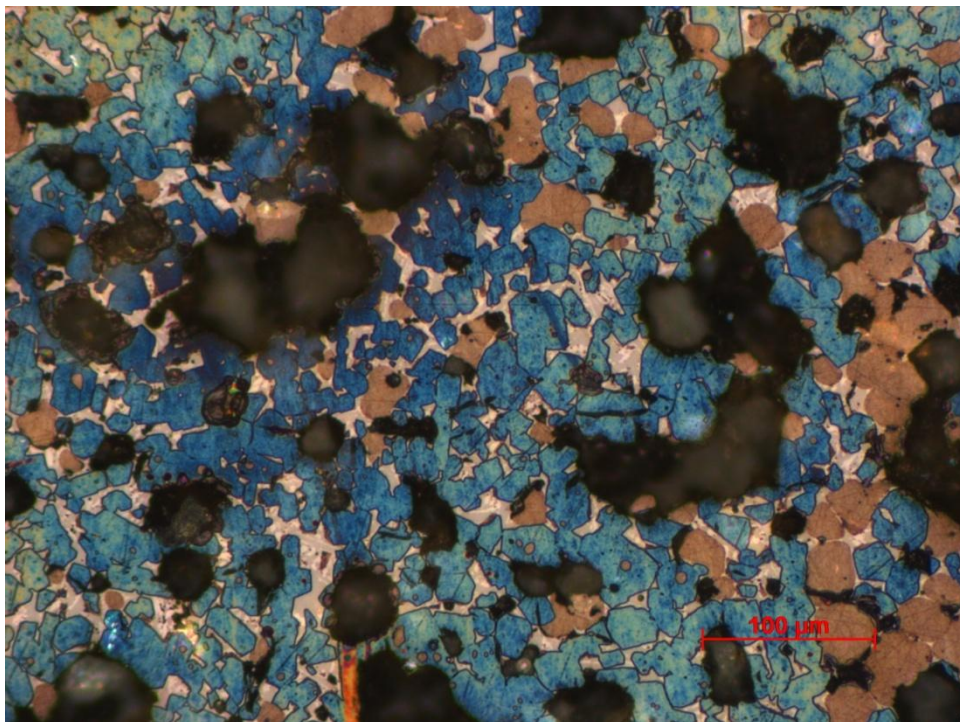
Graf č. 2

Grafické znázornění fázového složení slínek s obsahem $BaSO_4$ v SM stanoveného mikroskopickou bodovou integrací

Z grafu č. 2 je patrné, že se stoupajícím obsahem BaO klesá ve vzorku podíl alitu a stoupá podíl belitu a volného vápna. Podíl celkové mezerní hmoty, tedy obsah taveniny, mírně klesá, ze stejného důvodu jako u uhličitanu, tedy přidavkem BaO se snižuje zastoupení taveninotvorných oxidů. Rozdíly v obsahu alitu a belitu nejsou tak markantní jako pro uhličitan. Mírný počáteční vzrůst alitu může být způsoben tím, že BaO přispívá k nárůstu sycení vápnem a zastupuje v alitu CaO. Při vyšším obsahu než 2 hm. % BaO již převažuje negativní vliv na tvorbu alitu. Mírné změny v podílu fází nastávají až přidavkem 3 hm. % BaO, množství belitu poté začíná rychle růst až do největších hodnot u slínku 5C.

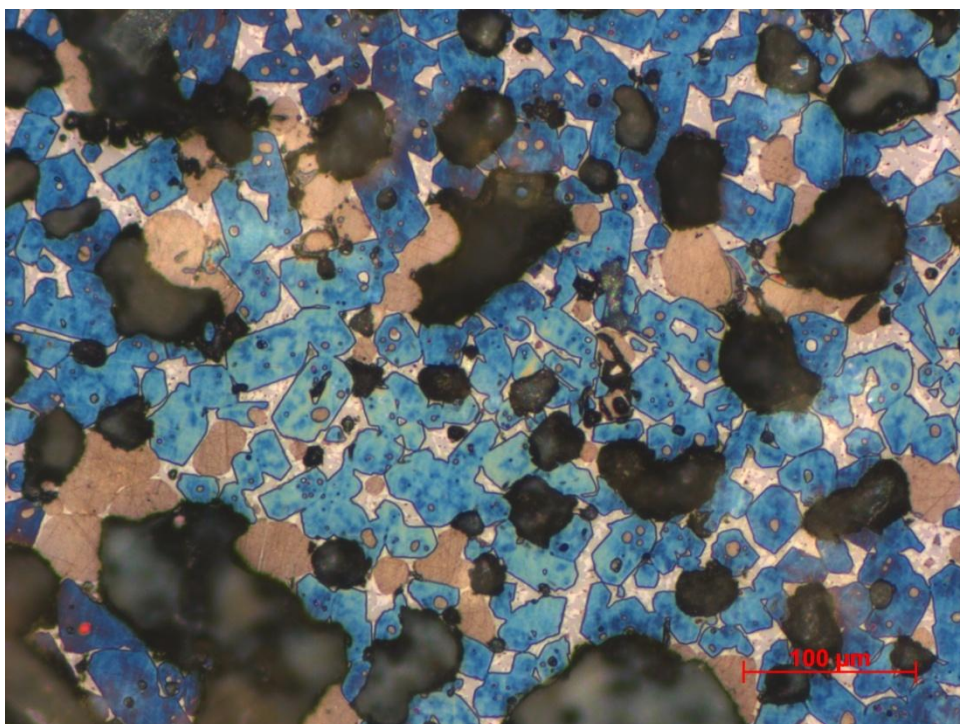
Na fotografiích ze světelného mikroskopu (obr. 20, 24 až 26) jsou patrné změny ve struktuře a v poměru zastoupení jednotlivých fází při různém přidavku BaO do SM. Poměry jednotlivých fází na fotografiích korespondují s grafem č. 2. Změny v největším úhlopříčném rozměru zrn belitu nastávají podobné jako u uhličitanu, zrna u slínku 3S mírně vzrostou na asi 35 μm , u slínku 5S se však zrna belitu jeví opět menší (asi 25 μm). Přidavkem síranu k SM však dochází k mnohem větším změnám ve velikosti zrn alitu než v případě uhličitanu. Zrna alitu rostou z původních asi 25 μm přes 50 μm v případě vzorku 3S až na asi 130 μm ve vzorku 5S. Rozměry zrn jsou stanoveny pouze odhadem, velikosti zrn jsou v rámci vzorku velice odlišné.

Na fotografiích byly také pozorovány uzavřeniny v alitu, které jsou při nižších koncentracích BaO tvořeny pouze belitem, při vyšších koncentracích i vol. CaO.



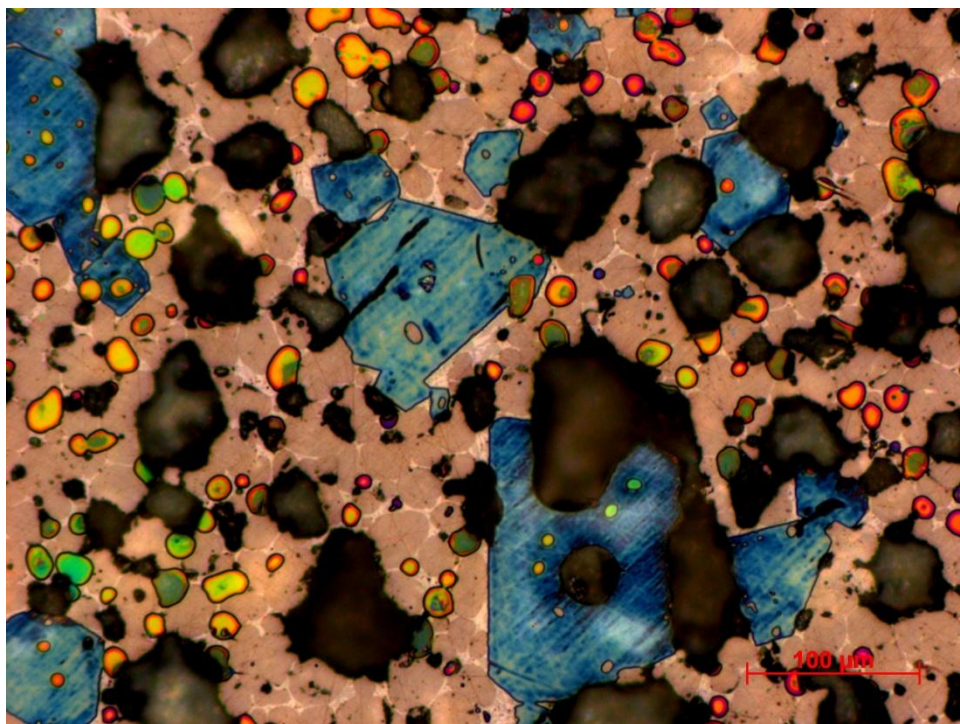
Obr. 24

Slínek 1S, modré krystaly – alit, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



Obr. 25

Slínek 3S, modré krystaly – alit, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



Obr. 26

Slínek 5S, modré krystaly – alit, světle hnědá zrna – belit, přebarvené oblasti (žlutá, oranžová, růžová, zelená) – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.

Podobně jako pro uhličitan i zde bylo hledáno optimální nahrazení CaO. U slínku 3S se ještě nevyskytuje žádné vol. CaO, u slínku 4S je vol. CaO zastoupeno 2,3 hm. %. Přepočtem na molární poměr obou oxidů je množství CaO větší 1,6krát. Množství BaO, při kterém nastane nejvyšší nahrazení CaO za BaO ve slínkových minerálech, se tedy nachází mezi 3,0 a 4,0 hm. %. Při nejvyšším obsahu BaO ve slínku 5S ionty Ba^{2+} pravděpodobně spolupůsobením SO_3 způsobily rozklad části alitu na belit a vol. CaO, nebo potlačily tvorbu krystalových zárodků alitu.

Vzrůst velikosti zrn alitu potvrzuje literatura [9], [25], [26], v důsledku zvýšeného obsahu SO_3 roste velikost zrn alitu a klesá jeho množství ve prospěch belitu. SO_3 způsobuje výrazné snížení viskozity a povrchového napětí slínkové taveniny – transportní podmínky v tavenině se zlepšují, ale klesá rozpustnost volného vápna. CaO se pomalu rozpouští a ihned je transportováno od shluků volného vápna, nevytvoří se proto potřebné přesycení taveniny volným vápnem pro vznik alitu. K růstu alitu začne docházet až při dostatečně vysoké koncentraci CaO v širší oblasti shluků a díky nízké viskozitě krystaly alitu začnou narůstat rychle, do značných velikostí, a to směrem do belitu i do shluků volného vápna.

Vyšší obsah SO_3 také způsobuje tvorbu uzavřenin volného vápna v alitu [9], což se projevuje u vzorku 5S (viz obr. 26), uzavřeny v alitu jsou zde tvořeny belitem i volným vápnem.

5.2 Určení fázového složení slínek XRD – Rietveldovou analýzou

Každý vzorek byl podroben rentgenové difrakční analýze a vyhodnocen Rietveldovou kvantitativní metodou. Bylo zkoumáno množství jednotlivých fází v závislosti na procentuálním zastoupení BaO.

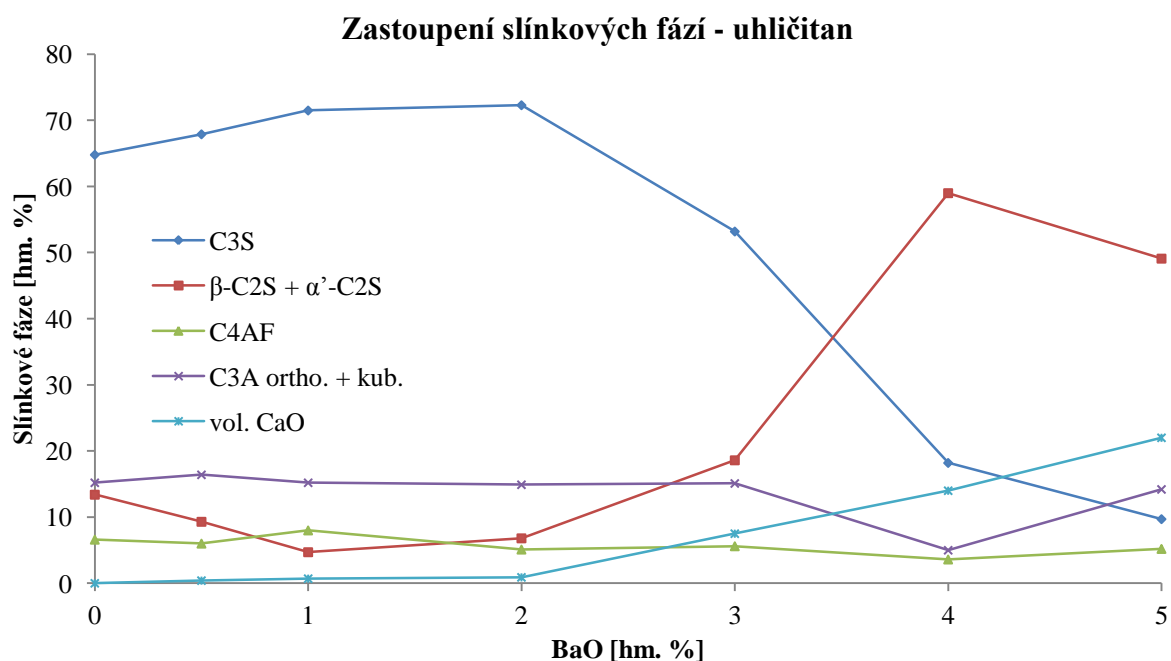
5.2.1 Slínky s obsahem BaCO₃ v SM

V tabulce č. 12 a grafu č. 3 je uvedeno kvantitativní fázové složení slínek s odstupňovaným obsahem BaO stanovené XRD – Rietveldovou analýzou. Byly vyhodnocovány základní slínkové minerály, přičemž byl brán zřetel na výskyt minerálu C₃A v kubické i orthorombické modifikaci a na různé formy C₂S (β-C₂S i α'-C₂S).

Tabulka č. 12

Kvantitativní fázové složení slínek stanovené kvantitativní fázovou analýzou. Obsahy jsou uvedeny v hm. procentech, zdrojem BaO je BaCO₃

Číslo vzorku:	S0	0,5C	1C	2C	3C	4C	5C
C ₃ S	64,8	67,9	71,5	72,3	53,2	18,2	9,7
β-C ₂ S	13,4	9,3	4,7	6,8	10,3	35,6	45,7
α'-C ₂ S					8,3	23,4	3,4
C ₄ AF	6,6	6,0	8,0	5,1	5,6	3,6	5,2
C ₃ A _{kubické}	2,5	2,3	2,7	1,7	4,8	3,6	0
C ₃ A _{orthorom.}	12,7	14,1	12,5	13,2	10,3	1,4	14,2
C _{vol}	< 0,1	0,4	0,7	0,9	7,5	14,0	22,0
Celkem	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	99,8	100,2



Graf č. 3

Grafické znázornění fázového složení slínek s obsahem BaCO₃ v SM stanoveného XRD – Rietveldovou analýzou

Dle grafu č. 3 je fázové složení slínek závislé na obsahu BaO. Trendy v poměru fází jsou stejné jako v případě integrace. S rostoucím obsahem BaO klesá obsah C_3S a stoupá obsah C_2S a volného vápna. Množství celkové mezerní hmoty mírně klesá. Přibývající obsah BaO stabilizuje vysokoteplotní modifikaci C_2S , a to α' - C_2S , jejíž struktura je podobná minerálu bredigit. [5] Tento jev odpovídá literatuře [16] – při složení tuhého roztoku belitu $(Ca_{2-x}Ba_x)SiO_4$ s $0,20 < x < 0,30$ je stabilní modifikace α' - C_2S . Tedy čím větší obsah BaO ve slínku, tím větší množství tuhého roztoku belitu se zakomponovaným baryem.

Porovnáním složení slínek získaných XRD – Rietveldovou analýzou a mikroskopickou bodovou integrací (viz graf č. 1 a 3) jsou patrné značné rozdíly při vyšším obsahu BaO. Odchytky mohou být způsobeny rozdílným typem analýzy. Jsou však způsobeny i množstvím alitu, jenž se při vyšším obsahu BaO vyskytoval pouze v okrajových oblastech. Při integrování byly tyto oblasti vynechány, avšak pro XRD – Rietveldovu analýzu byl slínek i s těmito oblastmi pomlet, oblasti alitu byly tedy analyzovány.

XRD – Rietveldovou analýzou bylo naměřeno více C_3A než druhého minerálu mezerní hmoty C_4AF , v případě integrace se množství obou minerálů jevílo podobné. Rozdíl v poměrech mezerních hmot mohl být způsoben nepřesným rozlišením obou minerálů v optickém mikroskopu či rozdílným typem analýzy.

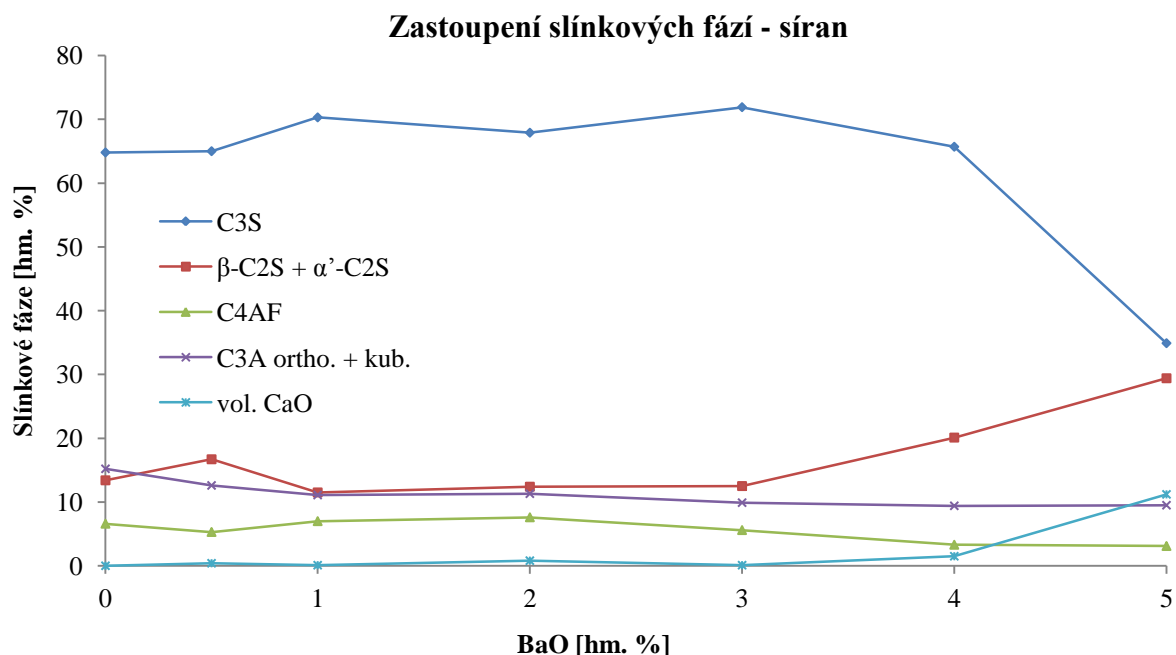
5.2.2 Slínky s obsahem $BaSO_4$ v SM

V tabulce č. 13 a grafu č. 4 je uvedeno kvantitativní fázové složení slínek s odstupňovaným obsahem BaO stanovené XRD – Rietveldovou analýzou. Byly vyhodnocovány základní slínkové minerály, přičemž byl brán zřetel na výskyt minerálu C_3A v kubické i orthorombické modifikaci a na různé formy C_2S (β - C_2S i α' - C_2S).

Tabulka č. 13

Kvantitativní fázové složení slínek stanovené kvantitativní fázovou analýzou. Obsahy jsou uvedeny v hm. procentech, zdrojem BaO je $BaSO_4$

Číslo vzorku:	S0	0,5S	1S	2S	3S	4S	5S
C_3S	64,8	65,0	70,3	67,9	71,9	65,7	34,9
β - C_2S	13,4	16,7	11,5	12,4	12,5	20,1	21,3
α' - C_2S							8,1
C_4AF	6,6	5,3	7,0	7,6	5,6	3,3	3,1
$C_3A_{\text{kubické}}$	2,5	6,4	4,2	6,3	4,4	3,1	3,5
$C_3A_{\text{orthorom.}}$	12,7	6,2	6,9	5,0	5,5	6,3	6,0
C_{vol}	< 0,1	0,4	0,1	0,8	0,1	1,5	11,2



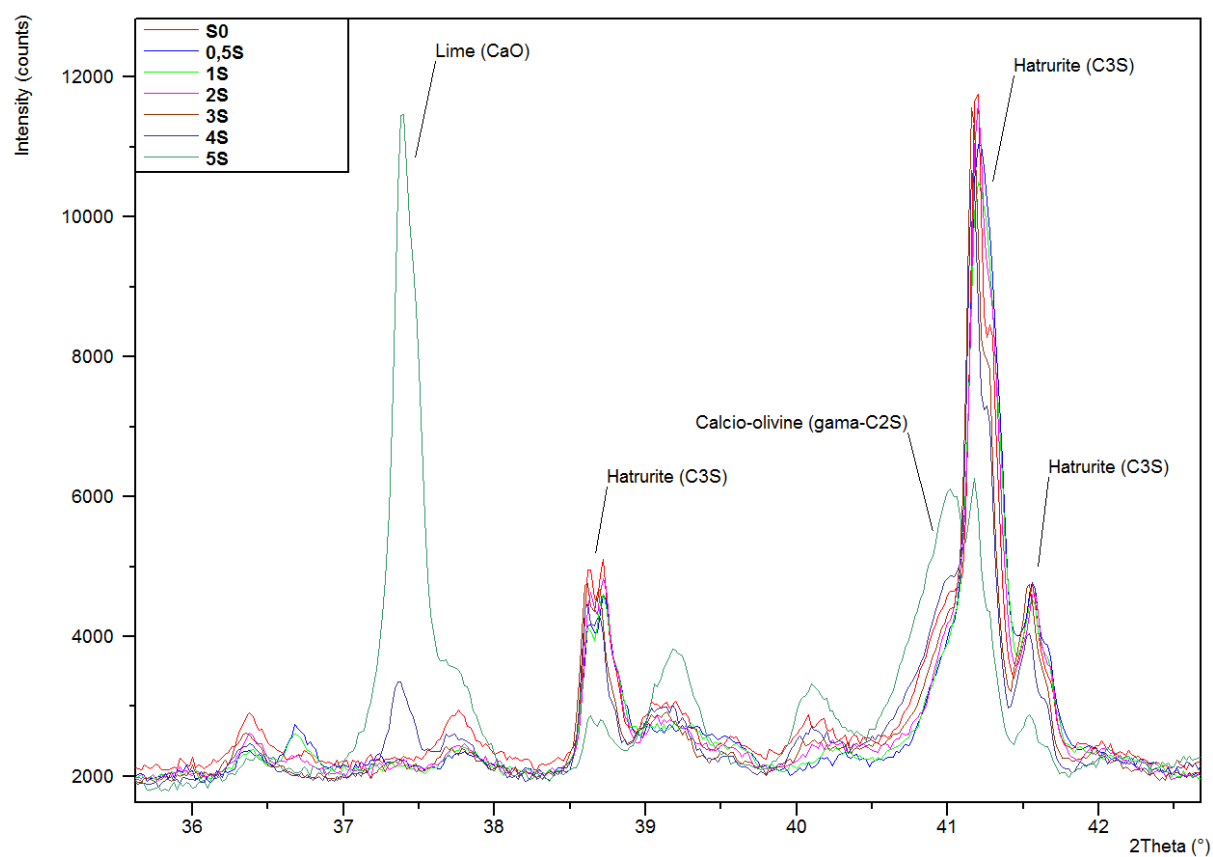
Graf č. 4

Grafické znázornění fázového složení slínek s obsahem BaSO_4 v SM stanoveného XRD – Rietveldovou analýzou

Dle grafu č. 4 je patrné, že fázové složení slínek je závislé na obsahu BaO. Trendy v poměru fází jsou stejné jako u integrace. S rostoucím obsahem BaO klesá obsah C_3S a stoupá obsah C_2S a volného vápna, což potvrzuje část difraktogramu na obr. 27. Množství celkové mezerní hmoty mírně klesá (viz difraktogram v příloze č. 1). Vysoký obsah BaO stabilizuje vysokoteplotní modifikaci α' - C_2S , avšak v porovnání s použitím BaCO_3 je tato modifikace stabilizována později – v případě BaSO_4 se začíná vyskytovat až při 5% přídavku BaO. Její pozdní výskyt bude pravděpodobně spjat s celkově nižším množstvím belitu, v případě BaCO_3 množství belitu se zvyšujícím se množstvím BaO roste mnohem výrazněji.

Rozdíly v použitých metodách získání fázového složení slínek – XRD Rietveldova analýza a mikroskopická bodová integrace (viz graf č. 2 a 4) – jsou podobné jako v případě použití BaCO_3 . Odchyly mohou být způsobeny rozdílným typem analýzy. Jsou však způsobeny i množstvím alitu, jenž se při vyšším obsahu BaO vyskytoval pouze v okrajových oblastech, jež nebyly analyzovány integrací, avšak byly zahrnuty ve vzorku pro XRD – Rietveldovu analýzu, proto je zde zastoupení alitu vyšší.

Poměr v zastoupení C_3A a C_4AF v mezerní hmotě je také rozdílný, pravděpodobně z důvodu nepřesného rozlišení obou minerálů v optickém mikroskopu či rozdílným typem analýzy.

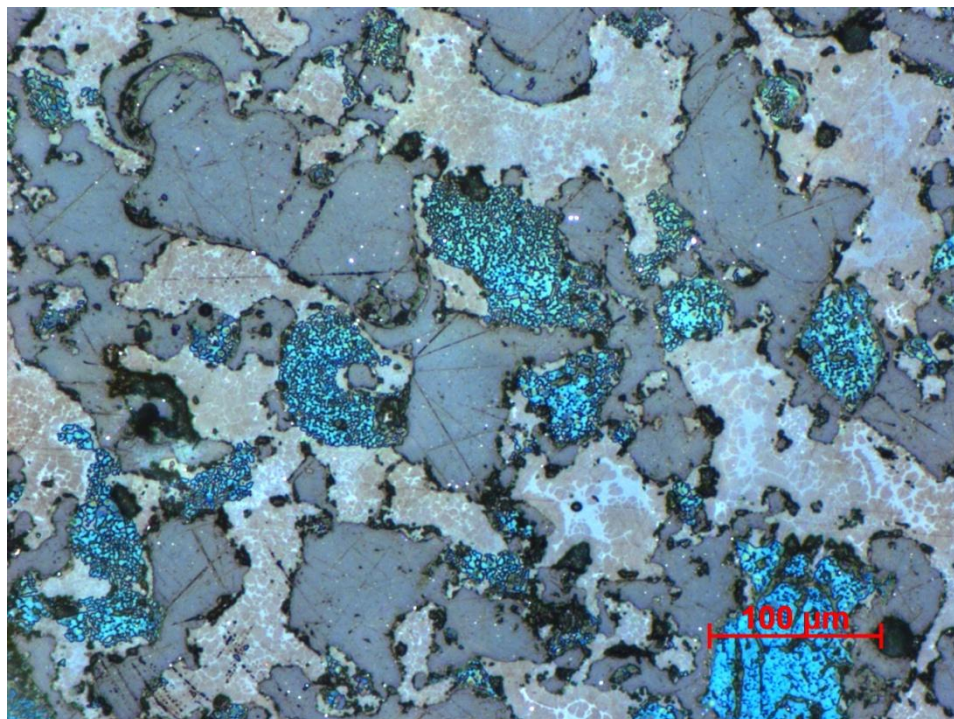


Obr. 27
Část z difraktogramů slínek s obsahem BaSO_4 v SM

5.3 Tvorba alitu ve slíncích s obsahem BaO

Tabletky, jež byly páleny po dobu 20 s, 30 s, 1, 2, 4, 8, 16 a 30 min při teplotě 1430 °C v malé laboratorní trubkové peci, byly zality do epoxidu a na leštěných nábrusech obarvených parami kyseliny octové pozorovány odrazovou mikroskopií. Tabletky byly připraveny ze surovinových mouček SM 0, SM 1C, SM 3C, SM 1S a SM 5S.

Teploty izotermního výpalu je v píce dosaženo za 20 s po vložení surovinové tablety do žárového pásma. Tedy po vyjmutí tablety za 20 s se zrna alitu ještě nikde nevyskytují, přítomny jsou velké oblasti belitu a shluků vol. CaO, jež obsahují velice malá zrna, která často splývají (viz obr. 28). Tabletky různých SM jsou po 20 s výpalu téměř stejné.



Obr. 28

Slínek 5S, doba výpalu 20 s, modrá zrna – volné vápno, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slíneková mezerní hmota, šedá souvislá oblast – epoxid, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.

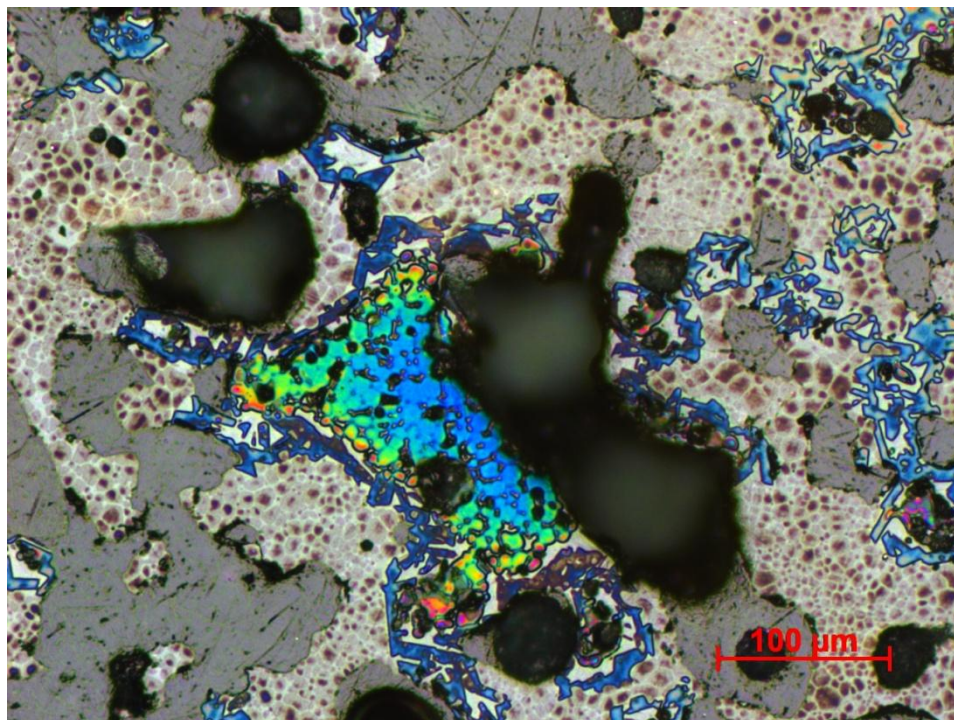
Při větším čase výpalu se již jednotlivé slínky liší:

Výpal SM 0: Po 30 sekundách se vytváří kolem shluků vol. CaO téměř celistvé lemy drobných jehlicovitých krystalů alitu. Se stupněm konverze narůstá mnoho dalších drobných krystalů alitů směrem od vol. CaO k belitu a zároveň se postupně ztrácí vol. CaO, po 30 minutách se již nachází velice zřídka, a to v četnosti jedno až dvě zrna.

Výpal SM s BaCO₃:

Při nízkém obsahu BaCO₃ v SM (slínek 1C) jsou shluky vol. CaO hojně obklopeny malými jehlicovitými krystaly alitu již po 60 sekundách. Oblasti s alitem se stále rozšiřují (viz obr. 29), postupně propojují, shluky vol. CaO se zmenšují a s belitem jsou stále více uzavírány ve velkých plochách alitu. Shluky vol. CaO nakonec téměř vymizí, po 30 minutách se objevují pouze oblasti o několika zrnech.

Při vyšším obsahu BaCO_3 v SM (slínek 3C) se krystaly alitu začínají velice zřídka vyskytovat po 30 sekundách na hranici oblasti belitu a vol. CaO. Po 4 minutách již menší jehličkovité krystaly alitu obklopují téměř dokonale všechny shluky vol. CaO, v některých místech tvoří větší souvislé plochy. Tyto plochy se s přibývajícím časem výpalu stále zvětšují, postupně propojují a shluky vol. CaO se stále zmenšují. Velice častý je výskyt uzavřenin belitu v krystalech alitu.



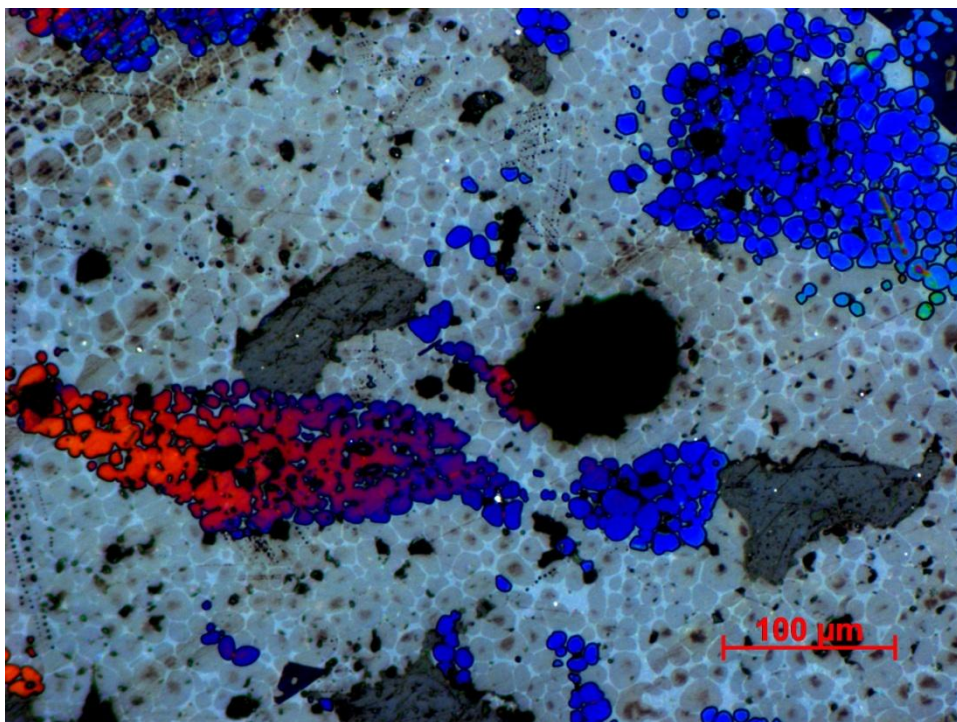
Obr. 29

Slínek 1C, doba výpalu 120 s, modrozelená zrna – volné vápno, modré jehličkovité krystalky – alit, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, šedá souvislá oblast – epoxid, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.

Výpal SM s BaSO_4 :

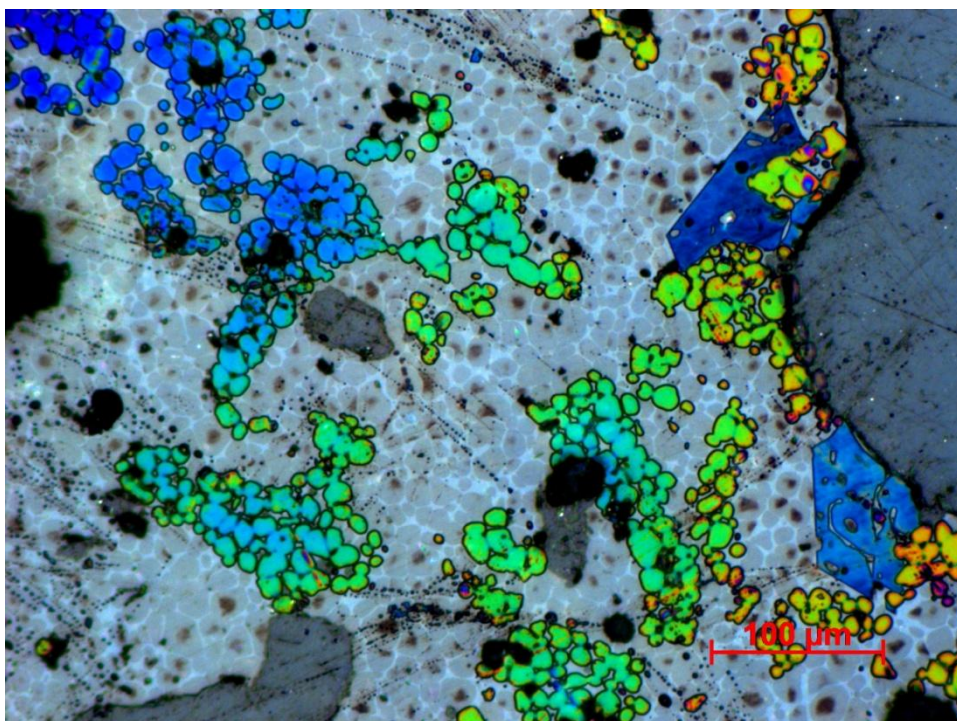
U slínku 1S se začínají krystaly alitu objevovat při jedné minutě, krystaly jsou větší než u slínku S0, v některých případech jsou téměř po celém obvodu oblasti s volným vápnem. Po čtyřech minutách se oblasti alitu začínají propojovat, po 16 minutách téměř zanikají shluky vol. CaO, krystaly alitu jsou asi 2krát větší než po první minutě. Po 30 minutách se vol. CaO nachází ve slínku již zcela výjimečně, oblasti belitu jsou zastoupeny minoritně.

Při vysokém obsahu BaSO_4 v SM (slínek 5S) zůstává belit během výpalu velice dlouho v rovnováze s vol. CaO, alit začíná vznikat až po osmi minutách, a to jen v okrajových oblastech tablet, kde došlo ke snížení koncentrace SO_3 vlivem těkání, v objemu se začíná objevovat až po 16 minutách, a to zřídka, po 30 minutách pak dorůstá do velkých rozměrů. Největší a nejhojněji zastoupené oblasti jsou však v okrajových částech tablety, jež jsou krystaly alitu téměř nepřetržitě lemovány. Velikost zrn vol. CaO i belitu s přibývajícím časem výpalu také roste, avšak do menších rozměrů než krystaly alitu. Fotografie některých výpalů tohoto slínku jsou uvedeny na obr. 28, 30 až 33.



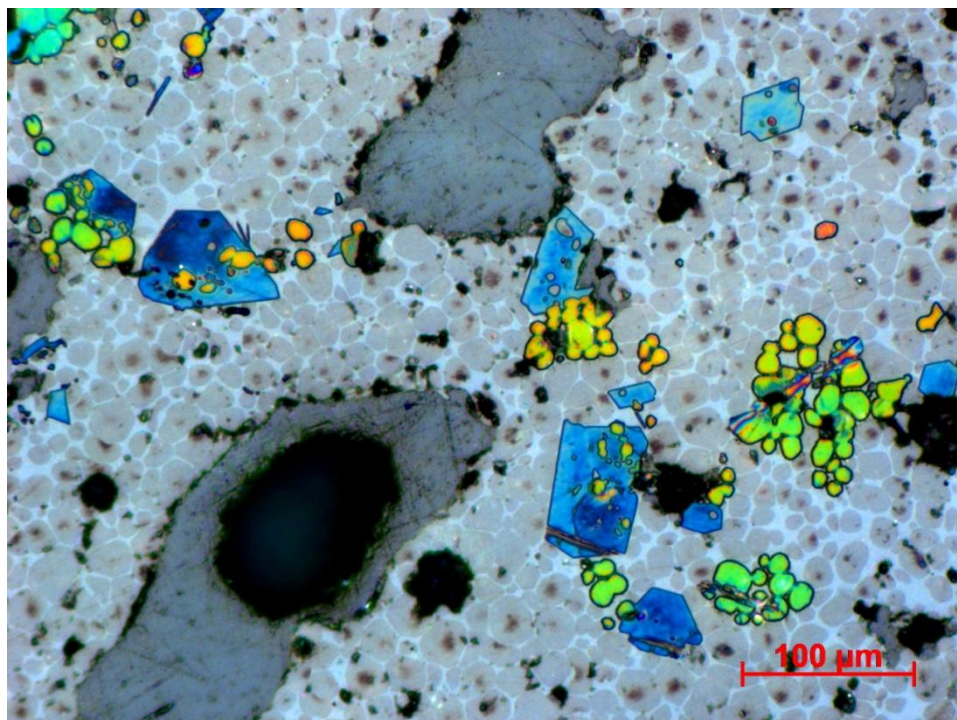
Obr. 30

Slínek 5S, doba výpalu 480 s, modrá a červenofialová zrna – volné vápno, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, šedá souvislá oblast – epoxid, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



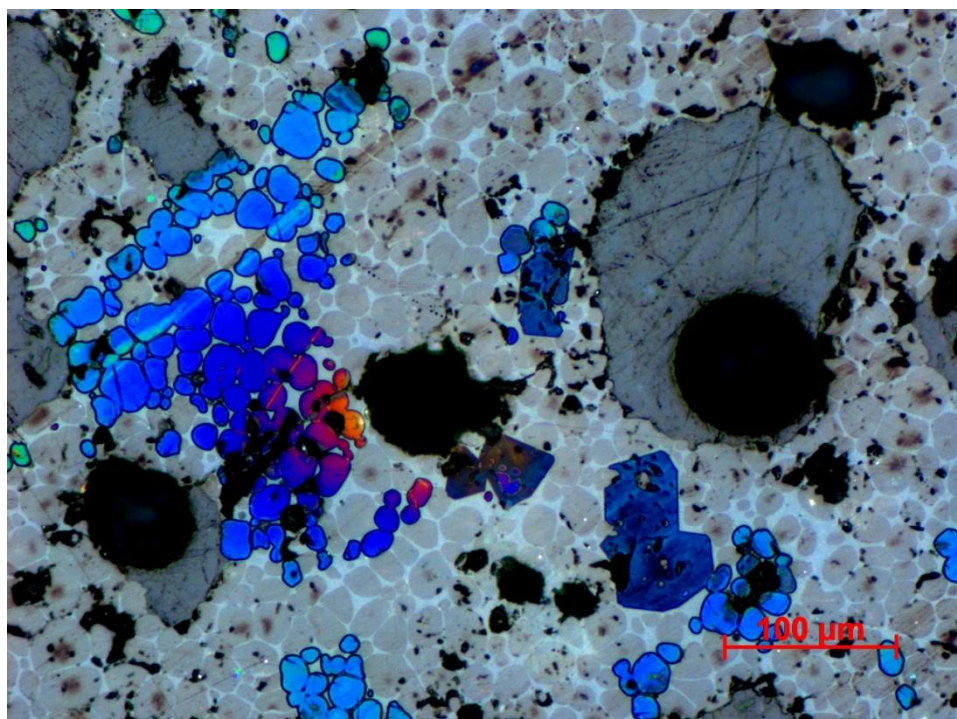
Obr. 31

Slínek 5S, doba výpalu 480 s, okrajová oblast tablety, modrozelená zrna s oválnými tvary – volné vápno, velká modrá hranatá zrna – alit, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, šedá souvislá oblast – epoxid, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



Obr. 32

Slínek 5S, doba výpalu 960 s, oranžovozelená zrna – volné vápno, modrá velká zrna – alit, světlé hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, šedá souvislá oblast – epoxid, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.



Obr. 33

Slínek 5S, doba výpalu 1800 s, modrá zrna s oválnými tvary – volné vápno, velká modrá zrna s hranatými tvary – alit, světlé hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, šedá souvislá oblast – epoxid, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 250krát.

Z obrázků je patrné, že u mouček s obsahem SO_3 se krystaly alitu začínají tvořit se zpožděním. Zárodků se vytvoří málo, z nichž pak krystaly rostou rychle a do velkých rozměrů, rostou směrem do belitu i shluků vol. CaO. Belit s vol. CaO zůstává v rovnováze až do vysokého stupně konverze, souvislé lemy alitu okolo shluků vol. CaO se začínají tvořit později.

5.4 Složení rozpustného podílu slínku (ICP-OES)

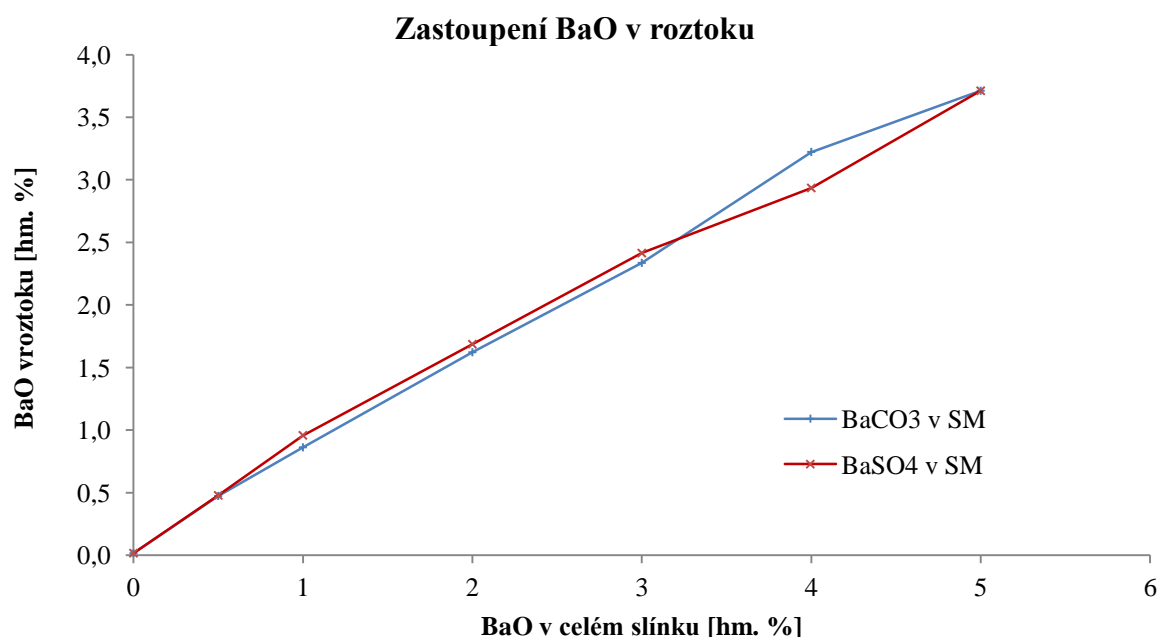
Namleté slínky byly v rozkladné směsi HNO_3 , HCl a H_2O_2 (3:6:1) z části rozloženy, ve zfiltrovaném roztoku byly poté analyzovány prvky Ca, Al, Fe, Ba, K, Na, Mg, Mn, P a Ti pomocí ICP-OES. Nejpodstatnější informací byl obsah barya ve vzorku po rozkladu, přepočítané hodnoty na oxidy jsou uvedeny v tabulce č. 14 a grafu č. 5. Hodnoty jsou doplněny o nerozložený podíl BaO, jenž je vypočten z rozdílu obsahu BaO v celém slínku a ve vzorku po rozkladu.

Tabulka č. 14

Naměřené množství BaO ve slíncích po rozkladu a nerozpuštěný podíl BaO

Číslo vzorku	Obsah BaO ve slínku [hm. %]	Obsah BaO v roztoku [hm. %]	Nerozložený podíl BaO [hm. %]
S0	0,0	0,02	0,0
0,5C	0,5	0,47	0,03
1C	1,0	0,86	0,14
2C	2,0	1,62	0,38
3C	3,0	2,34	0,66
4C	4,0	3,22	0,78
5C	5,0	3,71	1,29
0,5S	0,5	0,48	0,0
1S	1,0	0,96	0,02
2S	2,0	1,69	0,04
3S	3,0	2,41	0,31
4S	4,0	2,93	0,59
5S	5,0	3,71	1,07

Přítomnost BaO v roztoku roste přibližně lineárně se stoupajícím obsahem BaO v celém slínku. Rozdíly těchto hodnot jsou způsobeny podílem BaO, jenž nebyl rozpuštěn v rozkladné směsi. Nerozpuštěný podíl (množství, jež nepřešlo do roztoku při rozkladu) BaO roste společně s přibývajícím obsahem BaO ve slíncích. Nerozpustný zbytek se skládá převážně z SiO_2 . BaO mohl nahradit CaO ve struktuře C_2S , produktem tedy mohlo být $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.



Graf č. 5

Grafické znázornění množství BaO přítomného v roztoku pro slínky s obsahem BaCO₃ a BaSO₄ v SM stanoveného ICP-OES

Kromě barya byly pomocí ICP-OES naměřeny i další prvky, jež byly přepočteny na množství oxidů. Průměry přepočtených hodnot jsou uvedeny v tabulce č. 15 a 16. SiO₂ není možný touto metodou naměřit, proto množství nerozloženého podílu s SiO₂ bylo vypočteno jako dopočet do 100 %. Obsahy oxidů a nerozloženého podílu jsou uvedeny v hm. %.

Tabulka č. 15

Obsah oxidů ve slincích s BaCO₃ v SM v hm. % a množství nerozloženého podílu

	0,5C	1C	2C	3C	4C	5C
Al ₂ O ₃	5,18	4,97	4,61	3,77	3,37	3,37
BaO	0,45	0,79	1,54	2,11	2,98	3,50
CaO	21,74	22,96	22,75	22,61	22,73	23,31
Fe ₂ O ₃	4,52	3,78	3,55	2,88	3,23	3,77
K ₂ O	0,61	0,51	0,55	0,62	0,72	0,78
MgO	0,47	0,44	0,47	0,36	0,39	0,50
MnO	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05
Na ₂ O	0,17	0,15	0,14	0,14	0,17	0,19
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04
TiO ₂	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Nerozložený podíl a SiO ₂	66,78	66,30	66,31	67,45	66,33	64,46

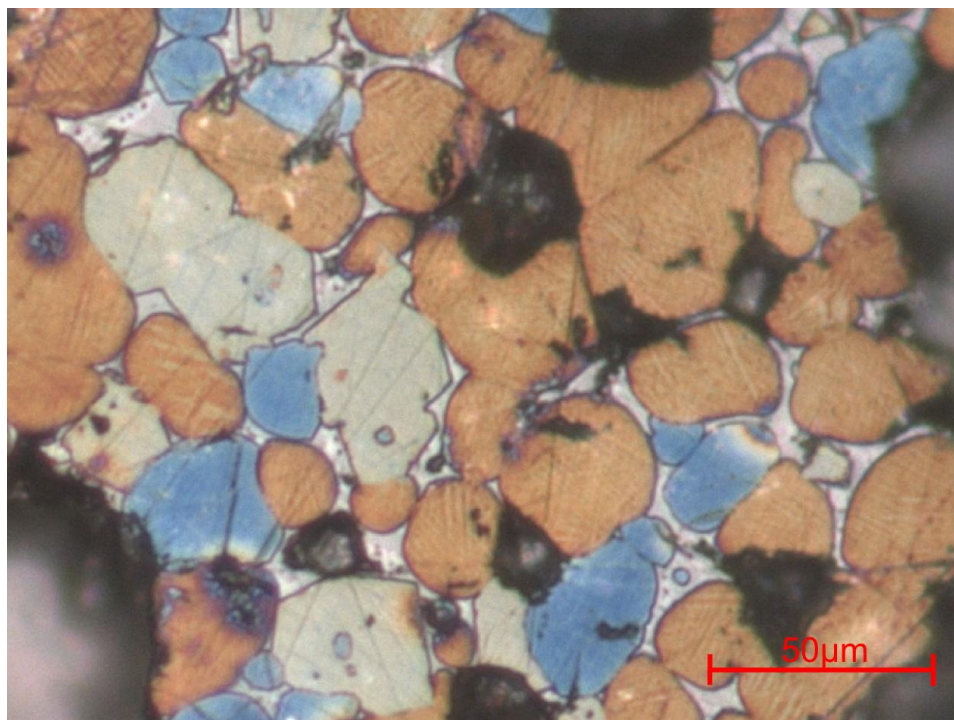
Tabulka č. 16Obsah oxidů ve slíncích s BaSO₄ v SM v hm. % a množství nerozloženého podílu

	0,5C	1C	2C	3C	4C	5C
Al₂O₃	5,35	5,11	4,87	4,44	3,56	3,63
BaO	0,44	0,91	1,57	2,24	3,03	3,78
CaO	24,00	23,75	24,06	23,54	23,97	24,16
Fe₂O₃	3,90	3,84	4,13	3,18	3,11	3,11
K₂O	0,40	0,52	0,57	0,85	1,12	1,13
MgO	0,43	0,45	0,41	0,36	0,33	0,29
MnO	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04
Na₂O	0,15	0,15	0,14	0,16	0,16	0,17
P₂O₅	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02
TiO₂	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Nerozložený podíl a SiO₂	65,24	65,19	64,17	65,15	64,66	63,67

Množství oxidů se pohybuje okolo stejných hodnot ve všech slíncích, pouze Al₂O₃ má mírně klesající tendenci a K₂O mírně stoupající v případě slínek s uhličitánem i síranem v SM. Je možné, že zakomponováním BaO do belitu byl postupně vylučován K₂O mimo málo rozpustné fáze, jenž se stal poté rozpustným v dané rozkladné směsi, jeho rozpuštěný obsah tedy stoupal s přibývajícím množstvím BaO. Pokles obsahu Al₂O₃ může být způsoben skutečností, že vyšší obsah BaO brzdí vznik C₃A a α-Al₂O₃ je velmi málo rozpustný. Tím lze vysvětlit klesající množství Al₂O₃ s přibývajícím množstvím BaO.

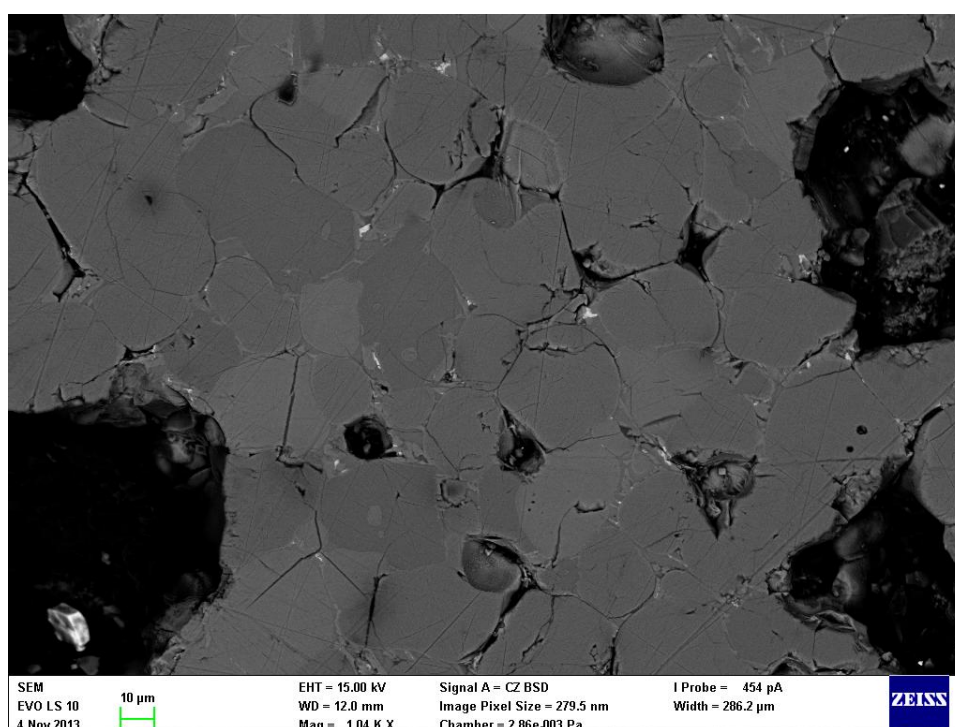
5.5 Studium přítomnosti barya ve slínkových fázích (EDS)

Vzorky S0, 1C, 3C, 5C, 1S, 3S a 5S byly pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu a pomocí energiově dispersního detektoru bylo měřeno zastoupení především barya ve slínkových minerálech. Na obr. 34 je fotografie z optického mikroskopu oblasti slínku 3C, na obr. 35 je pak stejná oblast vyfocena na SEM. Metoda, propojující světelnou a elektronovou mikroskopii, se nazývá korelativní mikroskopie. Některé slínkové fáze lze však na SEM poznat pouze podle tvaru zrn. Zrna alitu jsou hranatá, belit má zakulacené tvary, hůře se však rozeznává od vol. CaO. Mezerní hmota lze rozeznat podle tmavosti, díky železu je C₄AF světlejší.



Obr. 34

Slínek 3C, šedé krystaly – alit, sytě modrá zrna – volné vápno, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch barven parami kyseliny octové, zvětšeno 500krát

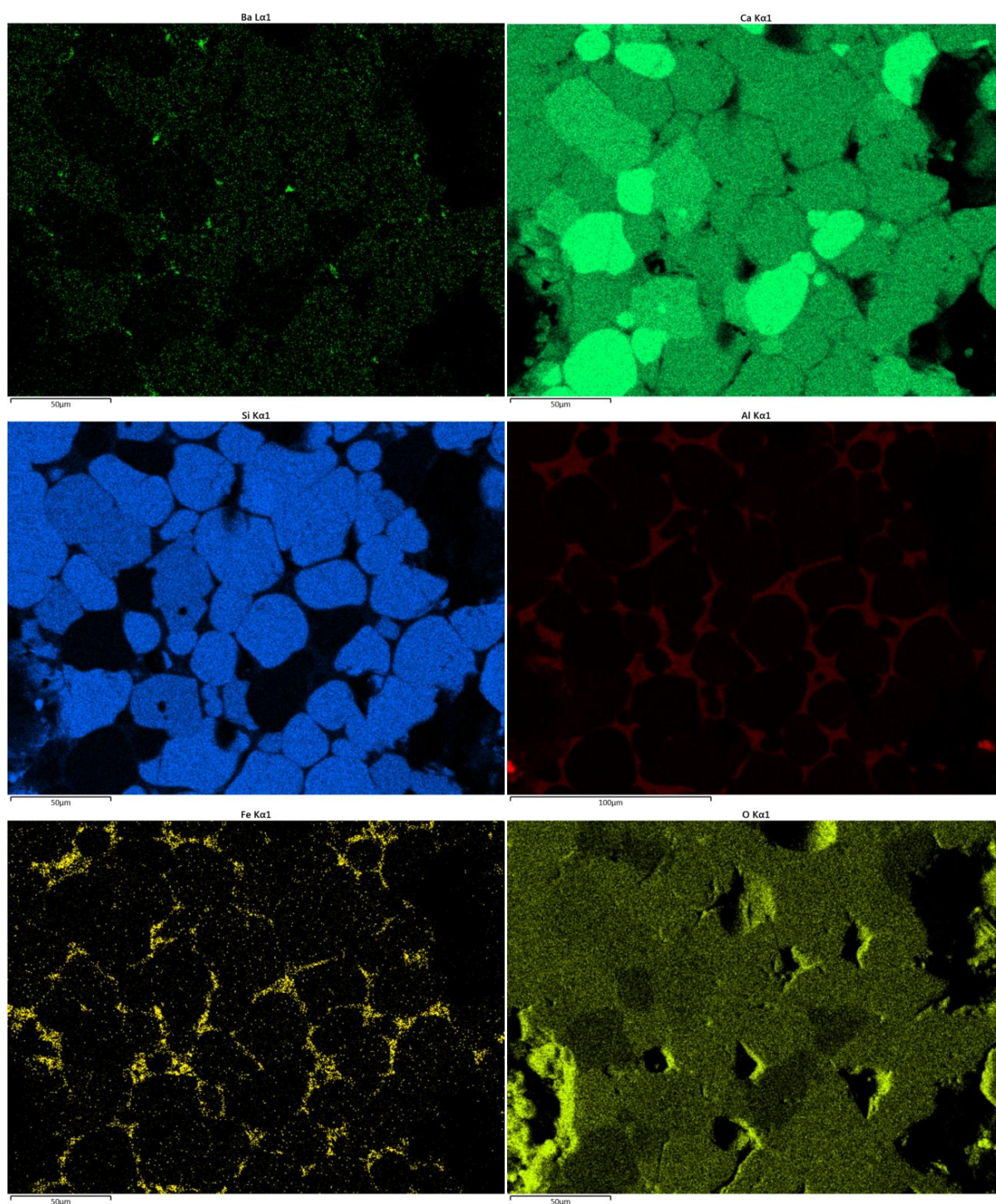


Obr. 35

Slínek 3C, nejtmavější krystaly – alit, nejsvětlejší větší zrna – volné vápno, středně světlá zrna – belit, plošky mezi zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry.

5.5.1 Přítomnost jednotlivých prvků ve slínkových fázích

Na stejné oblasti, jež je zobrazena na obr. 34 a 35, byla zmapována přítomnost několika prvků, a to Ba, Ca, Si, Al, Fe a O (viz obr. 36).



Obr. 36

Slínek 3C, mapování oblasti pro prvky (postupně) Ba, Ca, Si, Al, Fe a O, stanovené EDS.

Z fotografií mapování oblasti jsou od sebe rozeznatelné jednotlivé fáze. Nejzřetelnější rozdíly jsou v případě mapování vápníku. Místa s nejsvětlejší plochou představují zrna vol. CaO – Ca je zde stechiometricky nejvíce zastoupeno, tmavší plocha představuje C_3S a

nejtmavší C_2S , tj. Ca je nejméně zastoupeno. Zmapování hliníku představuje oblast mezerní hmoty, železo pak zobrazuje pouze světlou mezerní hmotu C_4AF . V místě volného vápna jsou na mapě křemíku černá místa, u kyslíku jsou tato místa tmavší.

Zmapováním barya je získána mapa, na níž jsou některá zrna zbarvena, některá méně či nikoliv. Porovnáním s ostatními mapami či s obr. 34 z optického mikroskopu vyplývá, že baryum je přítomno pouze v belitu a mezerních oblastech, ve vol. CaO a alitu se nenachází vůbec či jen ve stopovém množství. V mezerních oblastech se vyskytují velice světlá místa, v nichž se baryum pravděpodobně koncentruje.

Přesný obsah prvků Ba, Ca, Si, Al, Fe, K, Na a Mg byl měřen vždy v šesti různých krystalech alitu a šesti různých zrnech belitu. Hodnoty byly zprůměrovány, při vysoké odchylce nebyla hodnota do průměru zahrnuta.

Tabulka č. 17 zobrazuje zastoupení měřených prvků přepočtených na oxidy v alitu a belitu v jednotlivých vzorcích. Alit slínku 5C v tabulce není uveden, jelikož nebyl ve vzorku přítomen.

Tabulka č. 17

Obsahy oxidů (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , K_2O , Na_2O a MgO) v alitu a belitu jednotlivých vzorků v hm. %

Fáze	Vzorek	Přid. BaO [hm. %]	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
Alit	S0	0,0	62,8	24,4	0,8	0,5	0,0	0,1	0,0	0,3
	1C	0,0	63,4	24,2	0,8	0,7	0,2	0,1	0,0	0,3
	3C	3,0	59,9	24,2	0,8	0,5	0,6	0,1	0,0	0,4
	1S	1,0	63,1	24,3	1,0	0,9	0,4	0,2	0,0	0,3
	3S	3,0	59,1	24,3	1,0	0,7	1,0	0,1	0,0	0,3
	5S	5,0	59,1	23,1	0,8	0,5	0,9	0,0	0,0	0,3
Belit	S0	0,0	54,3	30,2	1,7	1,2	0,0	1,4	0,2	0,2
	1C	1,0	53,8	29,2	2,0	1,5	2,8	0,9	0,1	0,2
	3C	3,0	50,1	29,1	1,7	1,3	4,3	1,1	0,1	0,2
	5C	5,0	47,0	28,2	1,6	1,2	6,2	0,9	0,1	0,1
	1S	1,0	55,1	29,9	1,7	1,4	2,7	0,7	0,1	0,2
	3S	3,0	48,9	27,1	1,9	1,2	6,5	0,4	0,1	0,2
	5S	5,0	48,4	26,3	1,9	1,1	6,3	0,3	0,1	0,2

Množství jednotlivých oxidů je možné danou metodou vyhodnotit s přesností přibližně na jedno desetinné místo u dobře měřitelných prvků. Odchylka přístroje byla patrná ze vzorku S0, jenž neobsahoval žádné baryum (resp. dle ICP-OES 0,02 hm. % Ba), přístroj však naměřil hodnoty okolo 0,08 a 0,04.

Množství jednotlivých oxidů zůstává v rámci fáze podobné, blíží se předpokládanému stechiometrickému zastoupení prvků. Zastoupení Al_2O_3 a Fe_2O_3 i alkálií je jednoznačně vyšší v belitu. Dle literatury [3] množství Al_2O_3 a Fe_2O_3 odpovídá předpokládaným hodnotám. Přítomnost Al_2O_3 v tuhém roztoku C_3S je omezena 1,0 hm. % a Fe_2O_3 1,1 hm. % díky vyšším poloměřům kationtů než Ca^{2+} ionty. Dle literatury [5] je C_2S schopen pojmout do své krystalové mřížky větší množství cizích iontů (okolo 4 – 6 hm. %), než je tomu v případě

trikalcium silikátu, což odpovídá i hodnotám alkálií. Množství MgO je vyšší v alitu, jenž obsahuje vyšší stechiometrické množství CaO – ionty Mg^{2+} doprovází Ca^{2+} ve vápenci.

Zastoupení BaO je komentováno v následující kapitole.

5.5.2 Přítomnost barya, resp. oxidu barnatého ve slínkových fázích

Největší pozornost byla věnována obsahu barya ve fázích alitu a belitu. Přítomnost v ostatních fázích byla testována pouze okrajově.

BaO v alitu a belitu

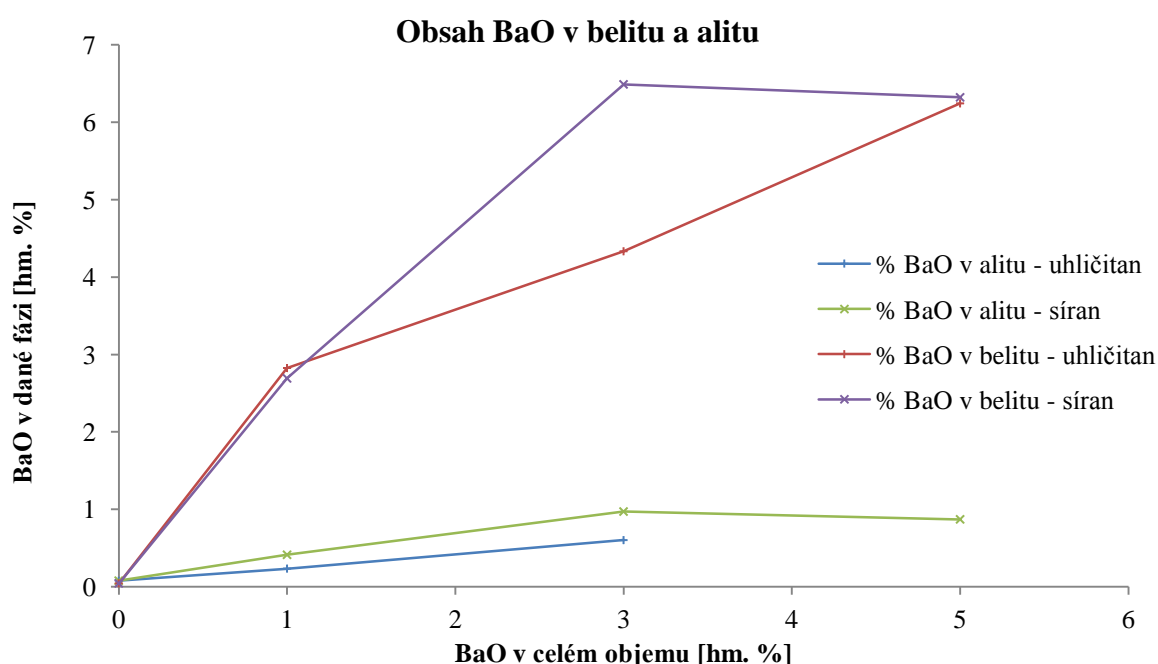
Obsah barya byl měřen vždy v šesti různých krystalech alitu a šesti různých zrnech belitu. Hodnoty byly zprůměrovány, při vysoké odchylce nebyla hodnota do průměru zahrnuta.

Tabulka č. 18 a graf č. 10 uvádí zastoupení BaO v alitu a belitu. Tabulka pak uvádí i poměr BaO v alitu a belitu. Slínek 5C neobsahoval alit, proto není uvedeno množství BaO v alitu.

Tabulka č. 18

Obsah BaO v alitu a belitu v jednotlivých slínkách

Fáze	Vzorek	BaO v SM [hm. %]	BaO ve fázi [hm. %]	Fáze	Vzorek	BaO v SM [hm. %]	BaO ve fázi [hm. %]
Alit	S0	0,0	0,1	Belit	S0	0,0	0,0
	1C	0,0	0,2		1C	1,0	2,8
	3C	3,0	0,6		3C	3,0	4,3
	1S	1,0	0,4		5C	5,0	6,2
	3S	3,0	1,0		1S	1,0	2,7
	5S	5,0	0,9		3S	3,0	6,5
					5S	5,0	6,3



Graf č. 6

Množství BaO v alitu a belitu pro slínky s obsahem $BaCO_3$ i $BaSO_4$ v SM stanoveného EDS

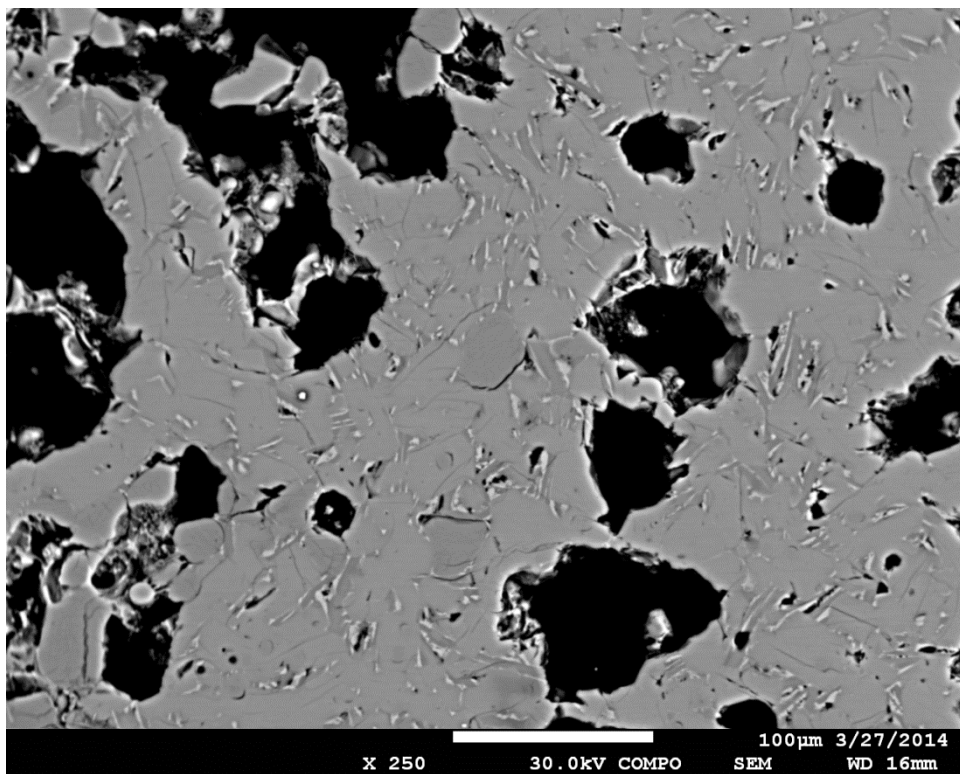
Přídavkem BaO k SM se určité množství BaO začleňuje do krystalové mřížky C₂S a jiné do C₃S. Z grafu č. 6 je patrné, že se BaO koncentruje v belitu, v alitu zůstává na velice nízkých hodnotách. Již přídavkem 1 hm. % BaO se v belitu nachází až 3 hm. %, oproti tomu v alitu pouze asi 0,3 hm. %. Přídavkem 3 hm. % BaO v podobě síranu (vzorek 3S) se BaO koncentruje do belitu mnohem více než v podobě uhličitanu. Větší koncentrace mohla být způsobena množstvím belitu přítomným ve vzorku, jež je menší než v případě vzorku 3C. Poměr BaO v alitu k BaO v belitu však zůstává stále téměř stejný (viz tabulka č. 19).

Tabulka č. 19

Poměr BaO v alitu a belitu v jednotlivých slíncích

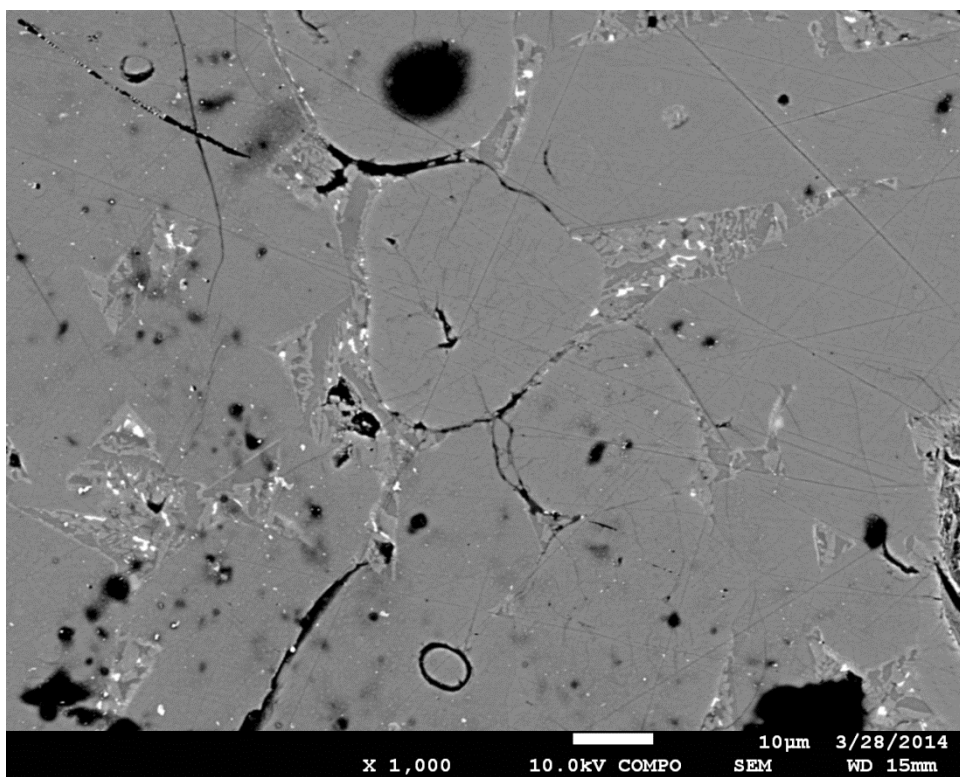
Vzorek	Poměr $\frac{BaO_v alitu}{BaO_v belitu}$
S0	–
1C	0,08
3C	0,14
5C	–
1S	0,15
3S	0,15
5S	0,14

Na následujících fotografiích jsou snímky zpětně odražených elektronů některých slínek. Na obr. 37 je zobrazen slínek bez přídavku BaO, zrna belitu jsou na něm o něco tmavší než alitu. Zrna ve slíncích s obsahem BaO jsou světlá dle zakomponovaného Ba. Z grafu č. 6 vyplývá, že se větší množství Ba nachází v belitu. Proto se na dalších snímcích odstín alitu a belitu liší. U slínek s 1% přídavkem BaO (1C i 1S) se odstíny vyrovnávají, alit a belit nelze tímto způsobem rozeznat. S vyšším přídavkem stoupá světlost belitu, nejvyšší kontrast nastává u slínku s 5 hm. % BaO. Rozdíly mezi přídavkem uhličitanu a síranu jsou zanedbatelné.



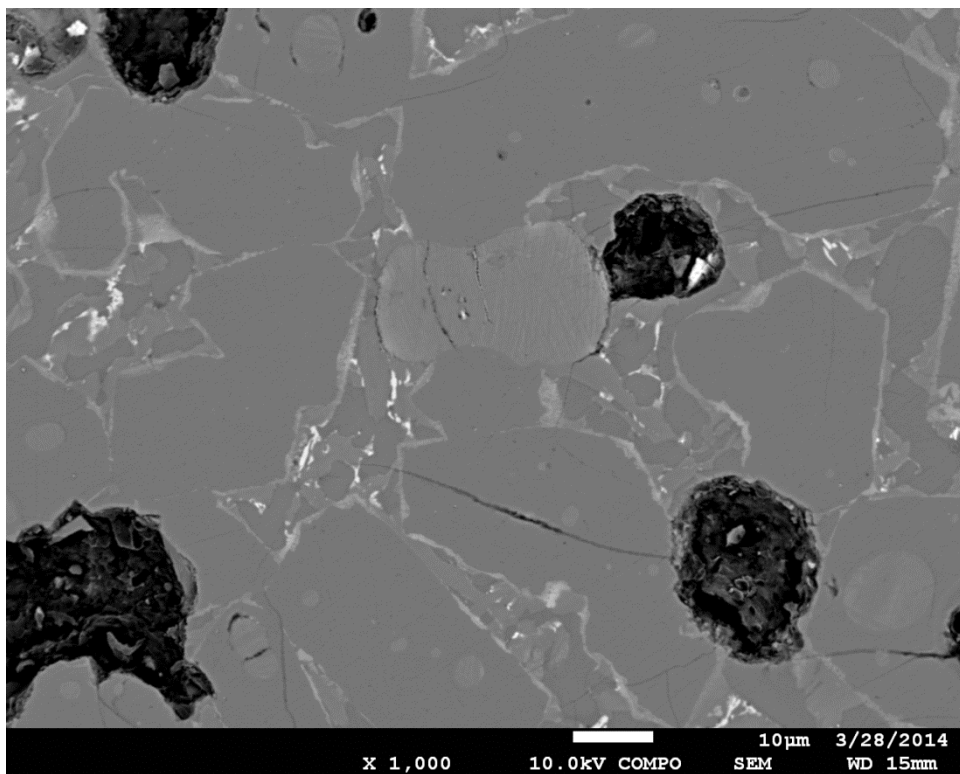
Obr. 37

Slínek S0, zrna belitu jsou mírně tmavší než zrna alitu, velice světlá místa – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – póry



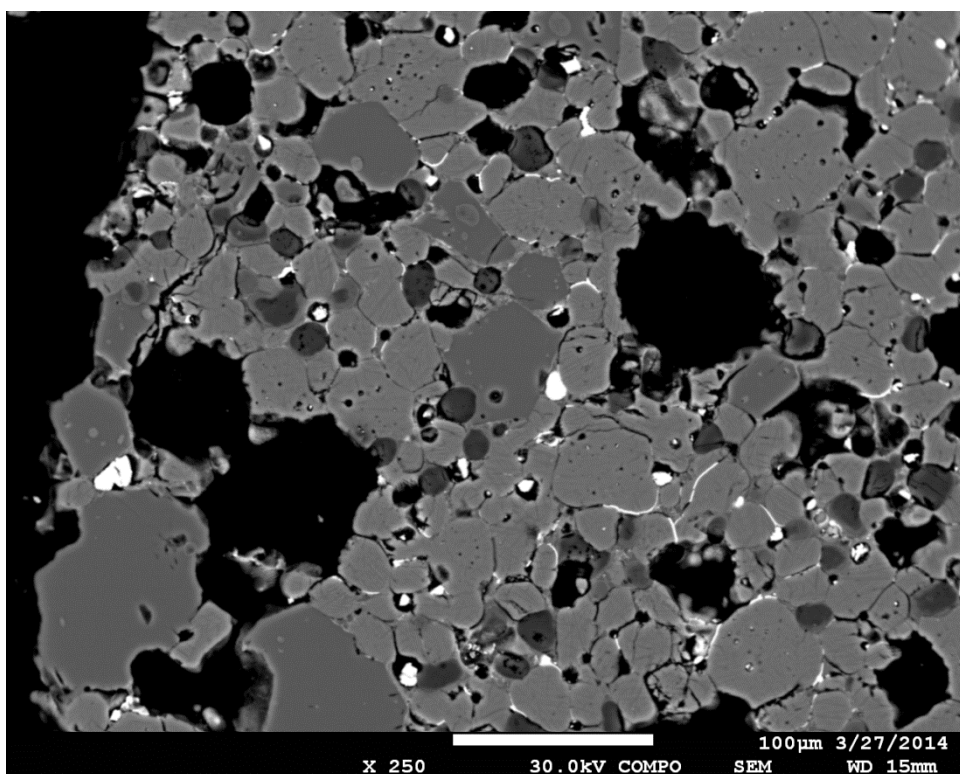
Obr. 38

Slínek 1C, zrna belitu a alitu jsou stejného odstínu, světlá a tmavá místa mezi zrny – mezerní hmota světlá, resp. tmavá, černé difúzní oblasti – póry



Obr. 39

Slínek 3S, zrna belitu jsou světlejší než zrna alitu, černé difúzní oblasti – póry



Obr. 40

Slínek 5S, zrna belitu jsou mnohem světlejší než veliké krystaly alitu, černé difúzní oblasti – póry

BaO ve volném vápně

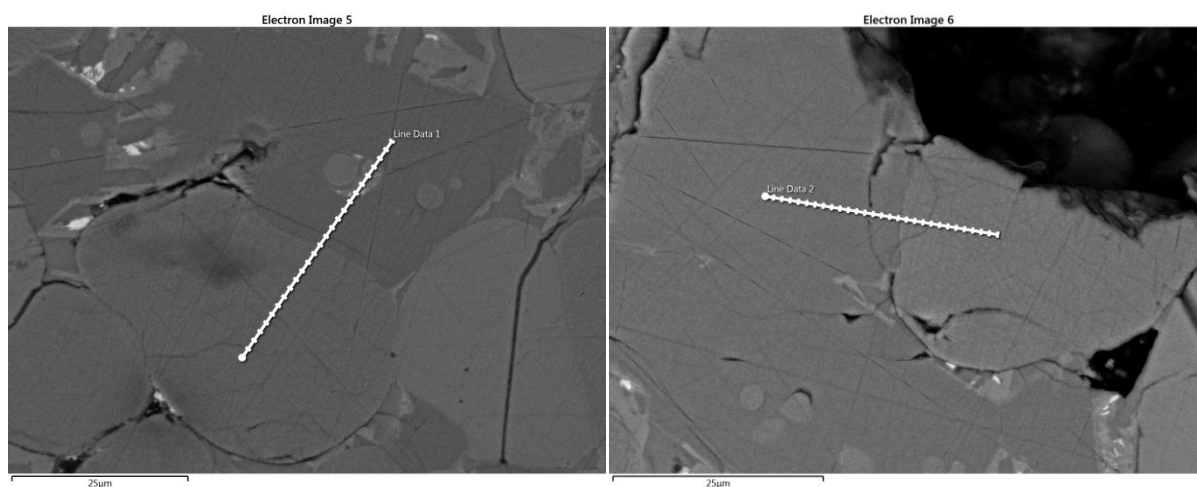
Ve vol. CaO se baryum nevyskytuje v žádném vzorku, což je patrné již z obr. 36. Pro přesnou analýzu přítomnosti barya ve vol. CaO bylo provedeno měření přímo v zrně vápna, kde bez tzv. funkce threshold (vztažení ke standardu) byla naměřena záporná hodnota $-0,24 \text{ hm. \% Ba}$.

BaO v mezerční hmotě

Na obr. 35, 37 až 40 je patrné, že se v mezerční hmotě nachází velice světlé oblasti. Tyto oblasti byly dále analyzovány a bylo zjištěno, že se zde baryum koncentruje. Byly naměřeny hodnoty okolo 40 hm. \% Ba , resp. asi 45 hm. \% BaO . Avšak zpětně odražené elektrony rastrovacího elektronového mikroskopu analyzují vzorek i z části objemu pod vzorkem (viz obr. 18 v kapitole 4.7). Tedy pokud je baryum koncentrováno pouze v malém objemu pod povrchem, je analyzována i hmota pod touto oblastí a naměřená hodnota 45 hm. \% BaO je pravděpodobně vyšší. S vyšším přidavkem se BaO koncentruje stále do větších shluků (viz obr. 40).

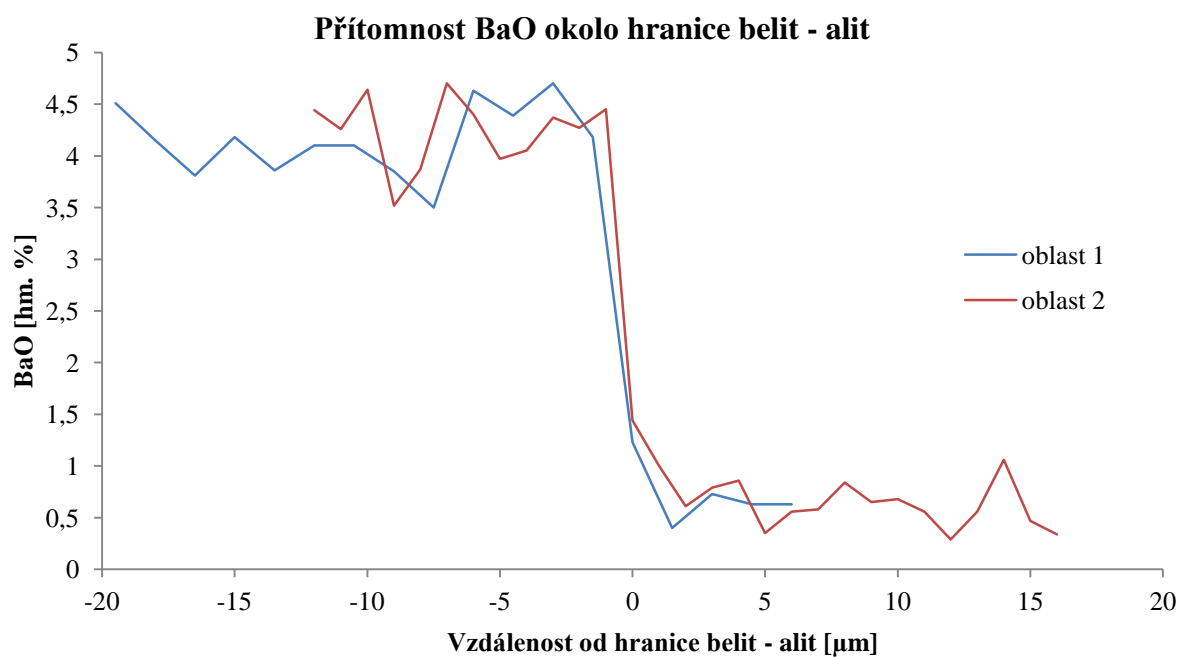
5.5.3 Linescan

Pro slínek 3C byl proveden tzv. linescan. Na úsečce s počátkem v alitu a koncem v belitu byl měřen obsah barya, měřeno bylo asi 30 bodů. Tímto způsobem byly proměřeny dvě různé oblasti mezi alitem a belitem. Linescan oblastí je zobrazen na obr. 41. Množství BaO v různých polohách je uvedeno v grafu č. 7.



Obr. 41

Slínek 3C, linescan na obr. vlevo vedoucí z belitu (dole) přes alit až do mezerční hmoty (nebyla zahrnuta do grafu), linescan na obr. vpravo z alitu (vlevo) do belitu, body na úsečce zobrazují místa měření obsahu barya, černé difúzní oblasti – póry.



Graf č. 7

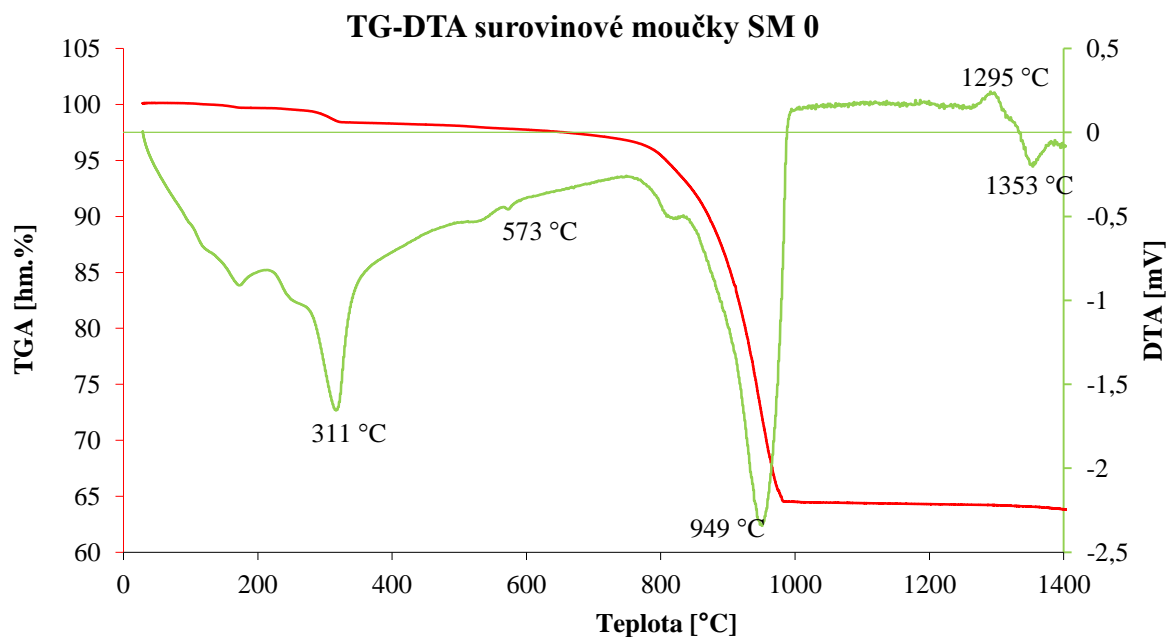
Linescan na hranici belit – alit ve dvou různých oblastech ve slínku 3C. Záporné hodnoty vzdálenosti leží v belitu.

Provedením linescanu bylo potvrzeno, že množství BaO přítomného v alitu a belitu je značně rozdílné a přechodem mezi těmito zrny se mění skokově.

5.6 Teplota vzniku slínekových minerálů (TG-DTA)

Vlastnosti vybraných surovinových mouček (SM 0, SM 3C, SM 3S, SM 5C a SM 5S) byly podrobeny termické analýze. Sledovány byly hlavní slínekové procesy, tedy vznik belitu (exotermní reakce) a vznik slínekové taveniny (endotermní reakce), a jejich závislost na přibývajícím obsahu BaO.

Křivka TGA a DTA pro SM 0 je uvedena v grafu č. 8.



Graf č. 8

Křivky TGA a DTA surovinové moučky SM 0

Křivka DTA v grafu č. 8 vykresluje dle probíhajícího procesu exotermické či endotermické děje. Změny nastávají ve struktuře či rozložení některé ze složek SM.

Křivka TGA charakterizuje ubývající hmotnost vzorku, jež nastává v důsledku probíhajících dějů v SM.

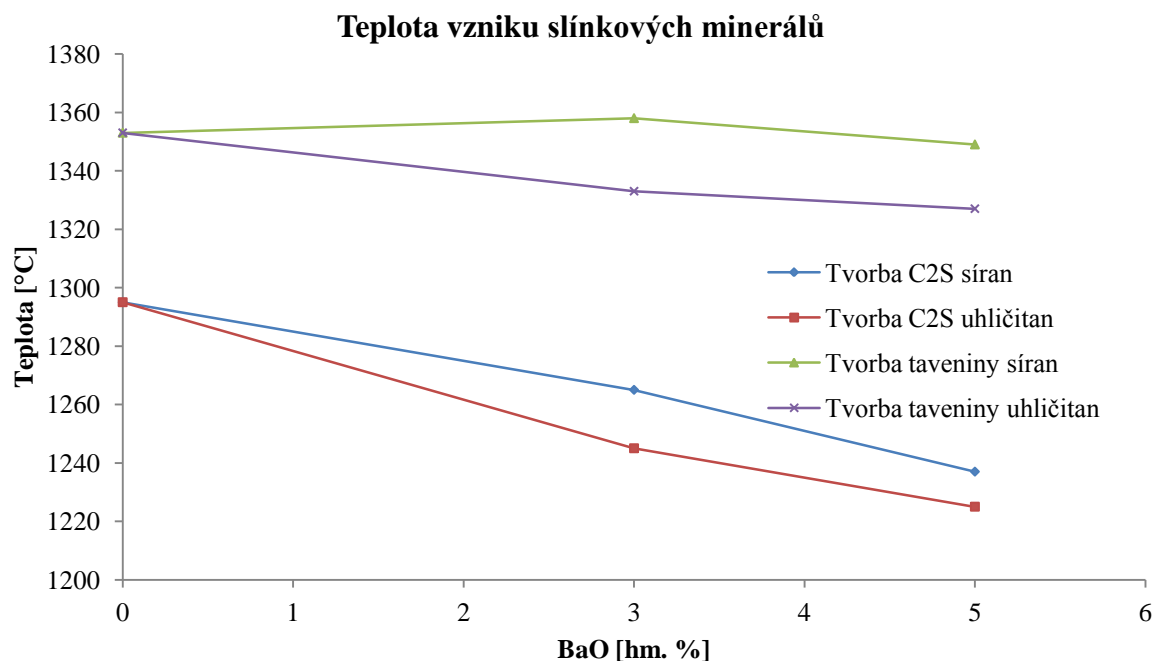
Při nižších teplotách odchází voda a chemicky vázaná voda včetně hydroxylových aniontů z $\text{Al}(\text{OH})_3$, jenž se rozkládá okolo 300 °C na α -korund a hydroxylové ionty. Kolem 573 °C se vyskytuje malý endoterm, jenž značí přítomnost SiO_2 , dochází zde k přechodu z nízkoteplotní modifikace křemene alfa na vysokoteplotní beta. Velký endoterm okolo 950 °C je spojen s největším hmotnostním úbytkem, dochází k rozkladu vápence za vzniku CaO a úniku CO_2 . Exotermický proces při 1295 °C charakterizuje tvorbu belitu, následující endoterma (teplota minima 1353 °C) tvorbu taveniny. Začátek vzniku taveniny je pak určen z počátku endotermického píku.

V tabulce č. 20 a grafu č. 9 jsou uvedeny teploty hlavních slínekových procesů, tedy teplota tvorby belitu, počátku tvorby taveniny a nejintenzivnější tvorby taveniny.

Tabulka č. 20

Kvantitativní vyhodnocení termogramů surovinových mouček

	SM 0	SM 3C	SM 3S	SM 5C	SM 5S
Tvorba C ₂ S [°C]	1295	1245	1265	1225	1237
Počátek tvorby taveniny [°C]	1325	1295	1315	1291	1310
Nejintenzivnější tvorba taveniny [°C]	1353	1333	1358	1327	1349

**Graf č. 9***Teplota vzniku slínekových minerálů závislých na přítomnosti BaO*

Z výsledků je patrné, že exotermická reakce vzniku belitu se s rostoucím obsahem BaO stává méně výrazná, plošší a její vrchol se posunuje do nižších teplot. Teplota vzniku taveniny se se vzrůstem obsahu BaO v SM také posouvá k nižším hodnotám. Výraznější efekty jsou způsobeny přidávkou BaO v podobě BaCO₃.

Teploty vzniku taveniny jsou i u referenčního vzorku poměrně nízké ve srovnání s teplotou v rotačních pecích (asi 1450 °C) při průmyslové výrobě slínku. Teploty uvedené v grafu č. 9 jsou termodynamické, v provozu je snaha najít efektivní poměr mezi nízkou teplotou a rychlostí produkce. Vyšší teplota je třeba k rychlému prohřátí celého objemu přítomnému v rotační peci, a tedy urychlení produkce.

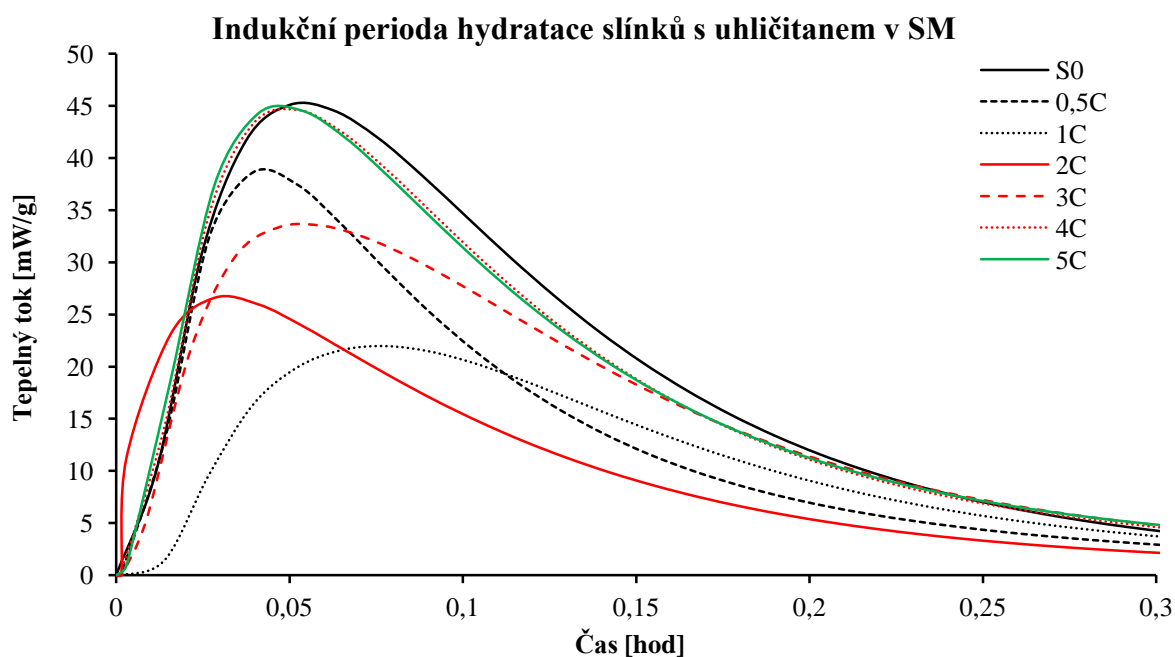
Odlišný vliv síranu a uhličitanu barnatého je pravděpodobně způsoben zejména různou teplotou rozkladu obou sloučenin. BaCO₃ se rozkládá ještě před vznikem slínekové taveniny mezi 1100 – 1300 °C a tudíž BaO vstupuje do tvorby slínekových minerálů samostatně. V případě BaSO₄ nastává rozklad až za velmi vysokých teplot nad 1400 °C, vstupuje tedy nerozložený do tvorby slínekových minerálů. Proto nemůže BaO negativně ovlivnit tvorbu alitu jako v případě použití BaCO₃.

5.7 Hydratace slínkových minerálů (izotermická kalorimetrie)

Hydratace slínkových minerálů byla studována na všech připravených slíncích. Grafy s komentáři jsou rozděleny dle použitého zdroje BaO – s obsahem BaCO₃ a BaSO₄.

5.7.1 Slínky s obsahem BaCO₃ v SM

Kalorimetrické křivky slínků s BaCO₃ v SM jsou uvedeny v grafu č. 11, pro větší přehlednost je první pík zobrazen v grafu č. 10.

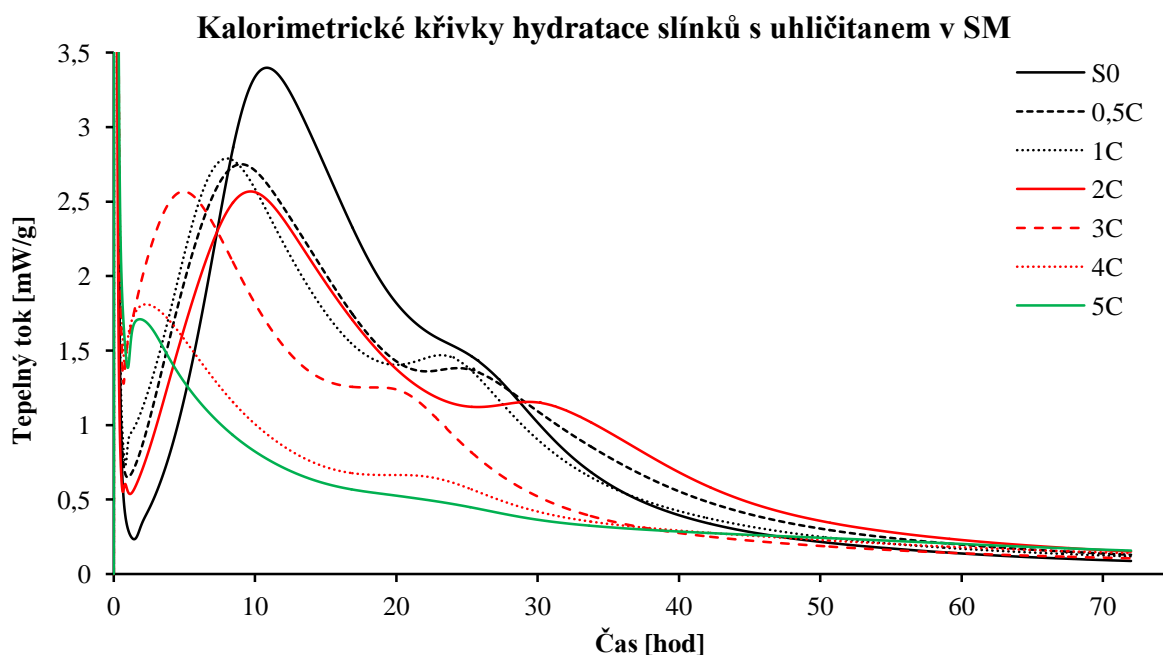


Graf č. 10

Indukční perioda hydratace slínků s BaCO₃ v SM

První pík nastává již po asi třech minutách a je ze všech nejvyšší. Hydratace je teprve v indukční periodě, kdy dochází ke smáčení zrn a prvotním reakcím vody se slínkovými minerály. První období indukční periody (do 10 až 15 min) se vyznačuje velkou rychlostí uvolňování hydratačního tepla, rozpouštěním aluminátů a vzniku portlanditu. [1]

Nejvyšší hydratační teplo je uvolněno slínkem S0, 4C a 5C. BaO a pravděpodobně ani minerály, ve kterých BaO substituuje CaO, jsou schopny až pozdější reakce s vodou, proto přidavek BaO způsobuje snížení množství hydratačního tepla. Při vyšším přidavku hydratační teplo opět roste, což je způsobeno zvyšujícím se množstvím vol. CaO ve slínku, jež hydratuje téměř okamžitě. Množství CaO je popsáno v kapitole 5.1 a 5.2.



Graf č. 11

Kalorimetrické křivky slínek s uhličitanem v SM

Druhý pík dosahuje nejvyšších hodnot po deseti hodinách, se zvyšujícím se obsahem BaO však nastává dříve. C_3S rychle reaguje za vzniku dlouhovláknitého silikátu C-S-H a krystalů $Ca(OH)_2$. Pro tuto periodu je charakteristický přechod cementové pasty do tuhého skupenství. [1]

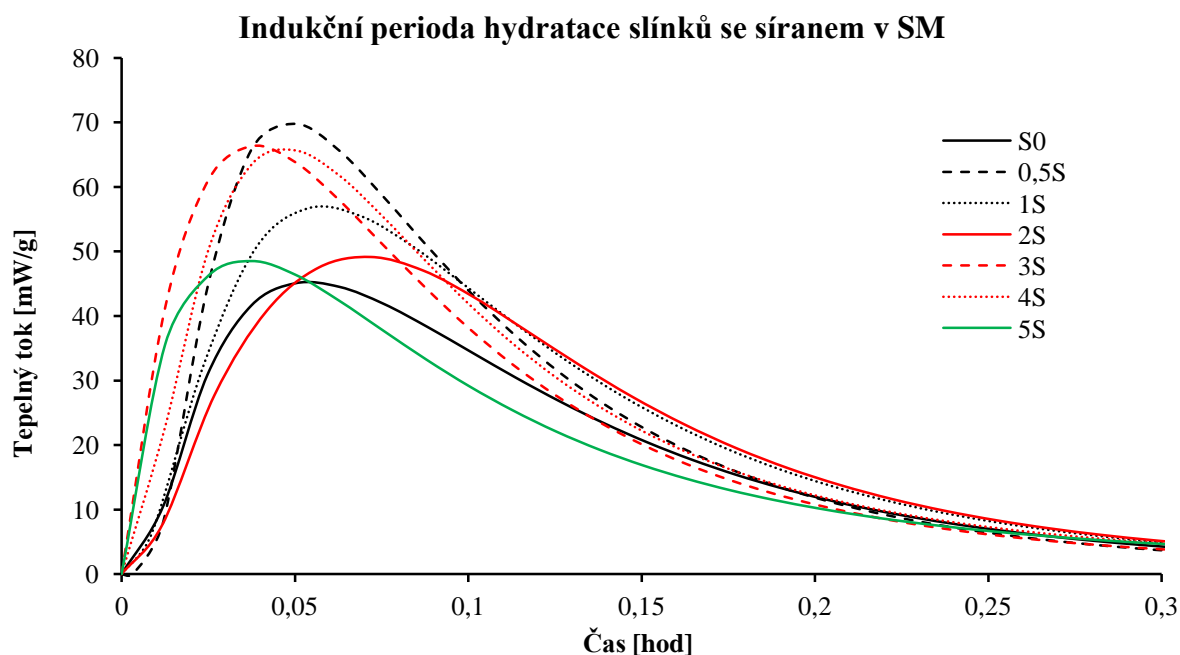
Druhý pík charakterizuje silikátovou reakci C_3S s vodou, při nižší koncentraci BaO navazuje na velký pík menší, jenž značí počátek hydratace C_2S . Hydratace alitu iniciovala hydrataci belitu, hnací silou hydratace alitu dojde k poměrně rychlé hydrataci belitu.

Přidáním BaO dochází k poklesu uvolněného tepla silikátovou reakcí, což je způsobeno snižováním množství alitu ve vzorku. Vzorky 4C a 5C neobsahují téměř žádný alit (jen v okrajových částech tablety), vrchol silikátové hydratace nastává u těchto slínek již po dvou hodinách, značí pravděpodobně počátek hydratace belitu. Celkově uvolněné teplo za 70 hodin (plocha pod píkem) je pro slínky 4C a 5C nejnižší (viz graf integrovaných kalorimetrických křivek v příloze č. 2), což lze vysvětlit téměř výhradním zastoupením belitu, jehož hydratační teplo je asi poloviční než alitu. Hydratace 4C a 5C po 70 hodinách stále nabíhá, protože nebyla iniciována hydratací alitu.

Slínek s vysokým obsahem BaO (4C a 5C) tedy akceleruje aluminátovou reakci a retarduje silikátovou.

5.7.2 Slínky s obsahem $BaSO_4$ v SM

Kalorimetrické křivky slínek s $BaSO_4$ v SM jsou uvedeny v grafu č. 13, pro větší přehlednost je první pík zobrazen v grafu č. 12.

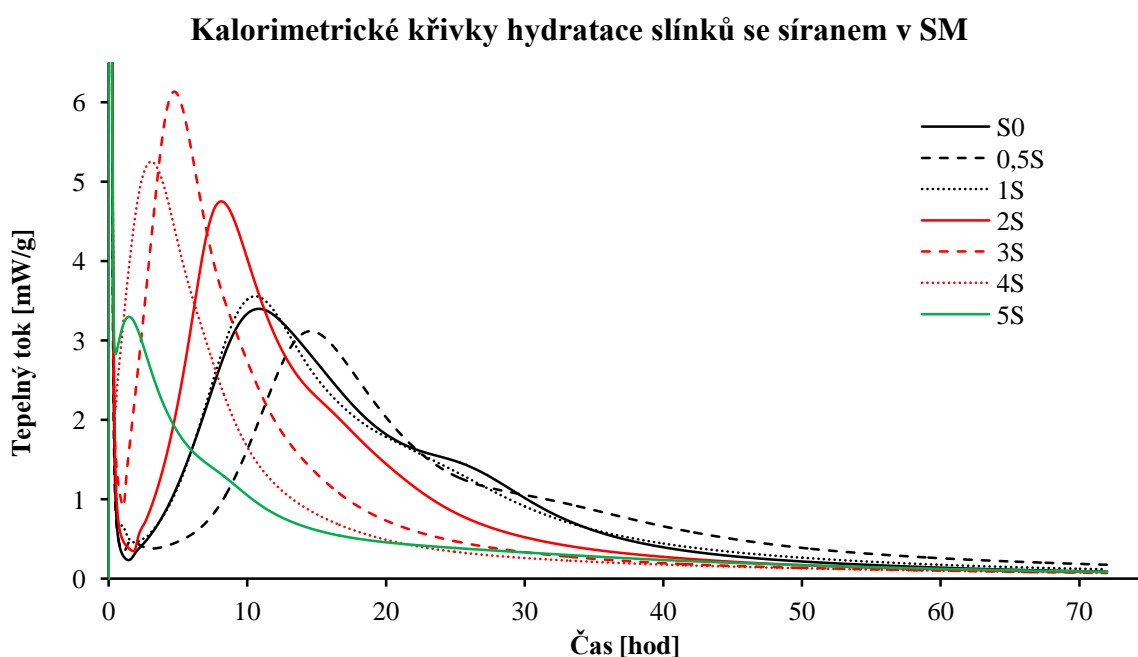


Graf č. 12

Indukční perioda hydratace slínek s BaSO_4 v SM

Stejně jako v případě přidavku uhličitanu první pík nastává po asi třech minutách a je nejvyšší. Dochází zde k prvotním reakcím s vodou, rozpouštění aluminátů a vzniku portlanditu. Za přítomnosti SO_3 vzniká na povrchu zrn C_3S ettringit. [1]

Dalo by se říci, že uvolněné teplo s přidavkem BaO nejdříve vzrůstá, vyšším přidavkem opět klesá. Vzrůst nastává díky přítomnosti SO_3 , díky němuž se na povrchu zrn aluminátů tvoří ettringit. Při vyšším zastoupení BaO se množství uvolněného tepla snižuje.



Graf č. 13

Kalorimetrické křivky slínek s BaSO_4 v SM

Druhý pík nastává, stejně jako v případě uhličitanu, po asi deseti hodinách, avšak při vysokém obsahu BaO již po asi dvou hodinách. Tento pík charakterizuje silikátovou reakci C_3S s vodou.

S přibývajícím množstvím BaO pík nejprve roste až do 3 hm. % BaO (slínek 3S s obsahem asi 1,6 hm. % SO_3), poté opět klesá. Posun píku a jeho nárůst je způsoben přítomností síranu. Do 1,6 hm. % SO_3 zůstává poměr alitu a belitu přibližně stejný, množství uvolněného tepla vzrůstá s přítomností SO_3 . Při čtyřech a pěti hm. procentech BaO (slínek 4S a 5S s obsahem asi 2,1 a 2,6 hm. % SO_3) zastoupení alitu rychle klesá, a proto klesá i množství uvolněného tepla. Klesne však pouze na hodnotu slínku bez přídavku, porovnáním s uhličitanem hodnoty zůstávají díky SO_3 stále vysoké. Vzorek 5S pravděpodobně téměř hned přechází k hydrataci belitu, jež bez iniciace teplem vzniklým z hydratace alitu trvá mnohem déle. Celkově uvolněné teplo za 70 hodin (plocha pod píkem) je pro slínky až do 1,6 hm. % SO_3 téměř stejné, teplo slínku 5S je asi poloviční (viz graf integrovaných kalorimetrických křivek v příloze č. 2), což dokazuje velké množství belitu, jehož hydratační teplo je asi poloviční než alitu.

Menší pík hydratace belitu je u některých slínek pravděpodobně součástí většího píku a tak není zřetelný.

6 ZÁVĚR

Bylo připraveno 13 vzorků slínku, jeden vzorek bez přídavku a 12 vzorků se zastoupením 0,5; 1; 2; 3; 4 a 5 hm. % oxidu barnatého v podobě uhličitanu či síranu barnatého v surovinové moučce pro přípravu portlandského slínku. Různými metodami byl sledován vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti slínků.

Mikroskopickou bodovou integrací a XRD – Rietveldovou analýzou byl zjištěn poměr fází přítomných ve slíncích. S přibývajícím zastoupením BaO klesá množství alitu, jež je nahrazováno belitem a vol. CaO. Přídavkem BaCO₃ k SM již 4 % BaO zabrání vzniku či způsobí rozklad alitu, vzniká belitický slínek s asi 18 % vol. CaO. V případě přídavku BaSO₄ k SM úbytek alitu nastává mnohem později, rapidní pokles je až u 5 % BaO v SM, a to na asi 17 hm. % alitu.

BaO je schopno nahradit CaO ve slínkových minerálech, a to do určitého množství, jež se uvádí okolo 2,0 hm. %. Dle přítomnosti vol. CaO maximální zastoupení BaO leží v případě BaCO₃ mezi 1,0 a 2,0 hm. %, v případě BaSO₄ mezi 3,0 a 4,0 hm. %.

S přibývajícím množstvím BaO v podobě síranu je zpoždována tvorba alitu, roste velikost zrn a klesá jeho množství ve prospěch belitu. Tyto změny nastávají pravděpodobně přítomností SO₃, jež způsobuje výrazné snížení viskozity a povrchového napětí slínkové taveniny. K přesycení taveniny volným vápnem potřebnému pro vznik alitu dochází až později, jakmile je ale vytvořeno, krystaly rostou rychle a do velkých rozměrů. Při koncentraci 5 hm. % BaO v podobě síranu dosahují krystaly velikostí několikanásobně větších než bez přítomnosti SO₃.

Přibývajícím obsah BaO stabilizuje vysokoteplotní modifikaci C₂S, a to α' -C₂S. Přídavkem BaCO₃ k SM se α' -C₂S objevuje již při 3 % BaO v SM, v případě síranu až při 5 hm. % BaO v SM.

Rozkladem slínků v rozkladné směsi HNO₃, HCl a H₂O₂ (3:6:1) zůstává v nerozpustném zbytku převážně SiO₂. S přibývajícím přídavkem BaO k SM přibývá i množství BaO v nerozpustném zbytku, to bylo zjištěno analýzou rozpuštěného podílu a odečtem od původního vneseného množství BaO. BaO mohl nahradit CaO ve struktuře C₂S, produktem tedy mohlo být 2BaO·SiO₂. Množství Al₂O₃ v rozpustném podílu klesá, což může být způsobeno skutečností, že vyšší obsah BaO brzdí vznik C₃A, α -Al₂O₃ (který vznikl rozkladem hydroxidu hlinitého) je velmi málo rozpustný, zůstává tedy v nerozpustném podílu.

Na rastrovacím elektronovém mikroskopu s EDS bylo analyzováno množství BaO ve slínkových fázích. Zastoupení BaO v belitu bylo naměřeno mnohonásobně vyšší než v alitu, již přídavkem 1 hm. % BaO se v belitu nachází až 3 hm. %, oproti tomu v alitu pouze asi 0,3 hm. %. Rozdílné hodnoty v použití uhličitanu a síranu nastávají pouze přídavkem 3 hm. %, použitím síranu zde BaO v belitu dosahuje nejvyšších hodnot (6,5 hm. %).

Krystalová mřížka C₂S je schopna pojmout větší množství cizích iontů než C₃S zejména díky rozdílnému mechanismu vzniku obou minerálů, C₂S je tvořeno za mnohem nižších teplot v podstatě ještě v pevném stavu, C₃S krystalizuje až z taveniny za teplot vyšších než asi 1300 °C. C₃S není schopno při krystalizaci pojmout takové množství cizích iontů jako C₂S. Poměr BaO v alitu k BaO v belitu však zůstává stále velice podobný.

Zpětně odražené elektrony dávají slínkovým fázím rozdílný odstín dle přítomnosti barya – těžký kov (tzn. na snímcích světlejší). Ve slínku bez BaO je belit tmavší než alit, 1% přídavkem se odstíny vyrovnávají a při vyšším obsahu je belit světlejší. Ve vol. CaO se

baryum nenachází vůbec, v mezerách hmotě naopak vznikají shluky BaO, jež se zvětšují s vyšším přídatkem BaO.

TG-DTA byla provedena pro několik surovinových mouček, přičemž bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem BaO se reakce vzniku belitu i taveniny posouvají k nižším teplotám. Výraznější změny nastávají přídatkem BaO v podobě BaCO₃.

BaCO₃ se rozkládá ještě před vznikem slínkové taveniny, BaO tedy ovlivňuje tvorbu slínkových minerálů samostatně. BaSO₄ se naopak rozkládá až při více než 1550 °C. To ovšem platí pro čistou látku. Chování síranu barnatého v tak heterogenním systému lze pouze předpovídat, ale poněvadž nebyl BaSO₄ identifikován XRD difrakcí, lze se domnívat, že došlo k rozkladu nebo transformaci na jinou látku. Z dalších experimentů vyplývá, že BaO v BaSO₄ působí méně proti tvorbě alitu, na rozdíl od použití uhličitanu, kde potlačení tvorby alitu bylo prokázáno. Ovlivnění tvorby alitu co do množství a velikosti je pravděpodobně způsobeno převážně SO₃ v případě síranu a BaO v případě uhličitanu.

Stoupající množství BaO v podobě uhličitanu akceleruje aluminátovou reakci díky zvyšující se přítomnosti vol. CaO a retarduje silikátovou z důvodu snižování zastoupení fáze alitu. V případě síranu je množství uvolněného tepla ovlivněno přítomností SO₃, jenž se zvyšujícím se zastoupením nejprve zvyšuje množství uvolněného tepla, poté opět snižuje od asi 1,6 hm. %. Na povrchu zrn aluminátu je tvořen ettringit .

Celkově lze konstatovat, že optimálním složením surovinové moučky pro přípravu barnatého slínku je při použití BaCO₃ jako zdroje BaO přírůstek mezi 1,0 a 2,0 hm. % BaO k SM, použitím BaSO₄ pak přírůstek mezi 3,0 a 4,0 hm. % BaO. Při tomto obsahu BaO slínek obsahuje dostatečné množství barya, obsah vol. CaO zůstává v tolerovatelném množství a slínkové fáze zůstávají ve vhodném poměru. Cement připravený z tohoto slínku by mohl dosahovat dostatečných pevností a betony z tohoto cementu by mohly účinně odstiňovat různé typy ionizujícího záření. Bude tedy možné postavit budovu, kryt či cement použít jako omítku pro ochranu živých organismů od škodlivých účinků záření.

- [1] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [2] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2008, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>
- [3] LOCHER, Friedrich W. *Cement: Principles of production and use*. Düsseldorf: Bau Technik, 2006, 535 s. ISBN 37-640-0420-7.
- [4] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Bratislava: SNTL, 1988, 520 s.
- [5] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
- [6] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [7] NEVILLE, A.M. *Properties of concrete*. 3rd ed. Harlow: Longman Scientific, 1986. ISBN 05-824-0626-9.
- [8] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [9] STANĚK, T. *Vliv SO_3 a MgO na tvorbu portlandského slínku*. Sborník Cement 93. Stará Lesná 1993, s. 203 – 208.
- [10] JUEL, Iver a Ebbe JONS. The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. 2001, č. 31, 893-897.
- [11] FUKUDA, Koichiro, Tomoyuki IWATA a Hideto YOSHIDA. Melt differentiation and crystallization of clinker minerals in a $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ pseudoquaternary system. *Cement and Concrete Research*. 2010, vol. 40, issue 1, s. 167-170. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.08.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609002300>
- [12] ČSN EN 197-1 ed. 2. *Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. 1.4.2012.
- [13] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Bratislava: JAGA GROUP, s.r.o., 2007, 400 s. ISBN 978-80-8076-057-1.
- [14] ZHANG, Haimei, Shuo MA a Yanyan WU. *Building materials in civil engineering*. Beijing: Science Press, 2011, vi, 432 p. Woodhead Publishing in materials. ISBN 18-456-9955-6.
- [15] KATYAL, N.K., S.C. AHLUWALIA a R. PARKASH. Effect of barium on the formation of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*. 1999, č. 29, s. 1857-1862.
- [16] UDAGAVA, S., K. URABE a T. YANO. Stabilization mechanism and polymorphism of Ca_2SiO_4 . In: *Review of the 34th General Meeting*. Tokyo: Cement Association of Japan, 1980, 37 - 39.
- [17] CHEN, Lin, Xiaodong SHEN, Suhua MA, Yeping HUANG a Baiqian ZHONG. Effect of barium oxide on the formation and coexistence of tricalcium silicate and calcium sulphoaluminate. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*

- 2009, vol. 24, issue 3, s. 457-461. DOI: 10.1007/s11595-009-3457-6. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-009-3457-6>
- [18] KURDOWSKI, W. a R. WOLLAST. Solid solution of BaO in tricalcium silicate. *Silicate Industriels*. 1970, č. 35, s. 153-159.
- [19] APPENDINO, P. a M. MONTORSI. The influence of Sr, Ba, and Mg on the polymorphous transformations of tricalcium silicate, II. *Cemento*. 1971, č. 68, s. 89-98.
- [20] LU, Lingzhao Zhang. *Belite-calcium barium sulphoaluminate cement* [patent]. CN1887766, C04B7/3453. Uděleno 1.3. 2007. Dostupné z: http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20070103&DB=&locale=en_EP&CC=CN&NR=1887766A&KC=A&ND=4
- [21] CHENG, Xin, Jun CHANG, Lingchao LU, Futian LIU a Bing TENG. Study of Ba-bearing calcium sulphoaluminate minerals and cement. *Cement and Concrete Research*. 2000, č. 30, s. 77-81.
- [22] LU, Lingchao, Zeye LU, Shiquan LIU, Shoude WANG a Xin CHENG. Durability of alite-calcium barium sulphoaluminate cement. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2009, vol. 24, issue 6, s. 982-985. DOI: 10.1007/s11595-009-6982-4. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-009-6982-4>
- [23] REZAIE, Mohammad Reza, Hamid Reza REZAIE a Rahim NAGHIZADEH. The effect of SiO₂ additions on barium aluminate cement formation and properties. *Ceramics International*. 2009, vol. 35, issue 6, s. 2235-2240. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.12.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884209000327>
- [24] AMRITPHALE, S.S., Avneesh ANSHUL, Navin CHANDRA a N. RAMAKRISHNAN. Development of celsian ceramics from fly ash useful for X-ray radiation-shielding application. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, vol. 27, issue 16, s. 4639-4647. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221907003263>
- [25] LI, Xuerun, Wenlong XU, Shaopeng WANG, Mingliang TANG a Xiaodong SHEN. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*. 2014, vol. 58, s. 182-192. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814001846>
- [26] LI, Xuerun, Hong HUANG, Jie XU, Suhua MA a Xiaodong SHEN. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO₃ and MgO. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 37, s. 548-555. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.099. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812005867>
- [27] HORKOSS, Sayed, Roger LTEIF a Toufic RIZK. Influence of the clinker SO₃ on the cement characteristics. *Cement and Concrete Research*. 2011, vol. 41, issue 8, s. 913-919. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.04.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611001268>
- [28] Chromý S. Správnost a přesnost mikroskopické kvantitativní fázové analýzy portlandských slínek. *Silikáty*. 1978, č. 22, s. 215-226.
- [29] Chromý S. Anfärben des freiem CaO und Silikate in anschliffen von Portlandklinker. *Z-K-G*. 1974, č. 27, s. 79-84.

- [30] Laboratoř fyzikální chemie: RTG difraktometrické metody. *Výzkumný ústav stavebních hmot, a. s.* [online]. 2012 [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://www.vustah.cz/fyzikalni-chemie.htm>
- [31] LANGFORD, J Ian a Daniel LOUËR. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*. 1996-02-01, vol. 59, issue 2, s. 131-234. DOI: 10.1088/0034-4885/59/2/002. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0034-4885/59/i=2/a=002?key=crossref.05bbe10accd00f3ee3d71c872116e224>
- [32] ROBLEDO-GUTIÉRREZ, Miriam, María Teresa BLANCO-VARELA, Paula María CARMONA-QUIROGA a C. JANTZEN. Mineralogical Composition of Clinker as an Indicator of Sulfate Resistance: A Rietveld XRD/Takashima Approach. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, vol. 96, issue 11, s. 3637-3642. DOI: 10.1111/jace.12575. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12575>
- [33] Chromý S., Zavadil M. Pec s manipulátorem pro izotermní výpaly laboratorních vzorků. *Silikáty*. 1982, č. 26, s. 57 – 61.
- [34] HOU, Xiandeng a Bradley T. JONES. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2000, p. 9468 - 9485.
- [35] ULTIMA 2. *Horiba* [online]. 1996 [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/icp-oes-spectrometer/ultima-2/ultima-2-556/>
- [36] SWAPP, Susan. Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 2013 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [37] SCHWEITZER, Jim. Scanning Electron Microscope. In: *Purdue University* [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [38] HENRY, Darrell. Electron-Sample Interactions. In: *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 2012 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html
- [39] GOODGE, John. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). In: *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 2013 [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html
- [40] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [41] TAM Air. *TA Instruments* [online]. 2014 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/main.aspx?id=217&n=1&siteid=11>

POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

BSE	- zpětně odražené elektrony (<i>Backscattered Electrons</i>)
C ₂ A	- 2CaO·Al ₂ O ₃ dikalcium aluminát
C ₂ F	- 2CaO·Fe ₂ O ₃ dikalcium ferit
C ₂ S	- 2CaO·SiO ₂ dikalcium silikát
C ₂ S _{rov}	- rovnovážný obsah dikalcium silikátu
C ₃ A	- 3CaO·Al ₂ O ₃ trikalcium aluminát
C ₃ S	- 3CaO·SiO ₂ trikalcium silikát
C ₃ S _{rov}	- rovnovážný obsah trikalcium silikátu
C ₄ A ₃ \bar{S}	- 3CaO·3Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ kalcium sulfoaluminát
C ₄ AF	- 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ tetrakalcium aluminoferit
CEM I	- portlandský cement
C _{vol} , vol. CaO	- volné vápno
ČSN EN 197-1	- technická norma: Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití
<i>d</i>	- mezirovinná vzdálenost
DTA	- diferenční termická analýza
DTG	- diferenční termogravimetrická křivka
EDS	- energiově dispersní spektroskopie (<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
ICP	- indukčně vázané plazma
<i>n</i>	- celé číslo charakteristické pro řád difrakce
OES	- optická emisní spektrometrie
p. a.	- pro analýzu, tj. označení čistoty chemikálií (<i>pro analysis</i>)
RTG	- rentgenové záření
SE	- sekundární elektrony (<i>Secondary Electrons</i>)
SEM	- rastrovací elektronový mikroskop (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SM	- surovinová moučka
SUK	- speciálně upravený křemen
TGA	- termogravimetrická analýza (<i>Termogravimetric Analysis</i>)
VUSTAH	- Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s.
XRD	- rentgenová difrakční analýza (<i>X-ray Diffraction</i>)
θ	- úhel dopadu rentgenového svazku
λ	- vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky

SEZNAM PŘÍLOH

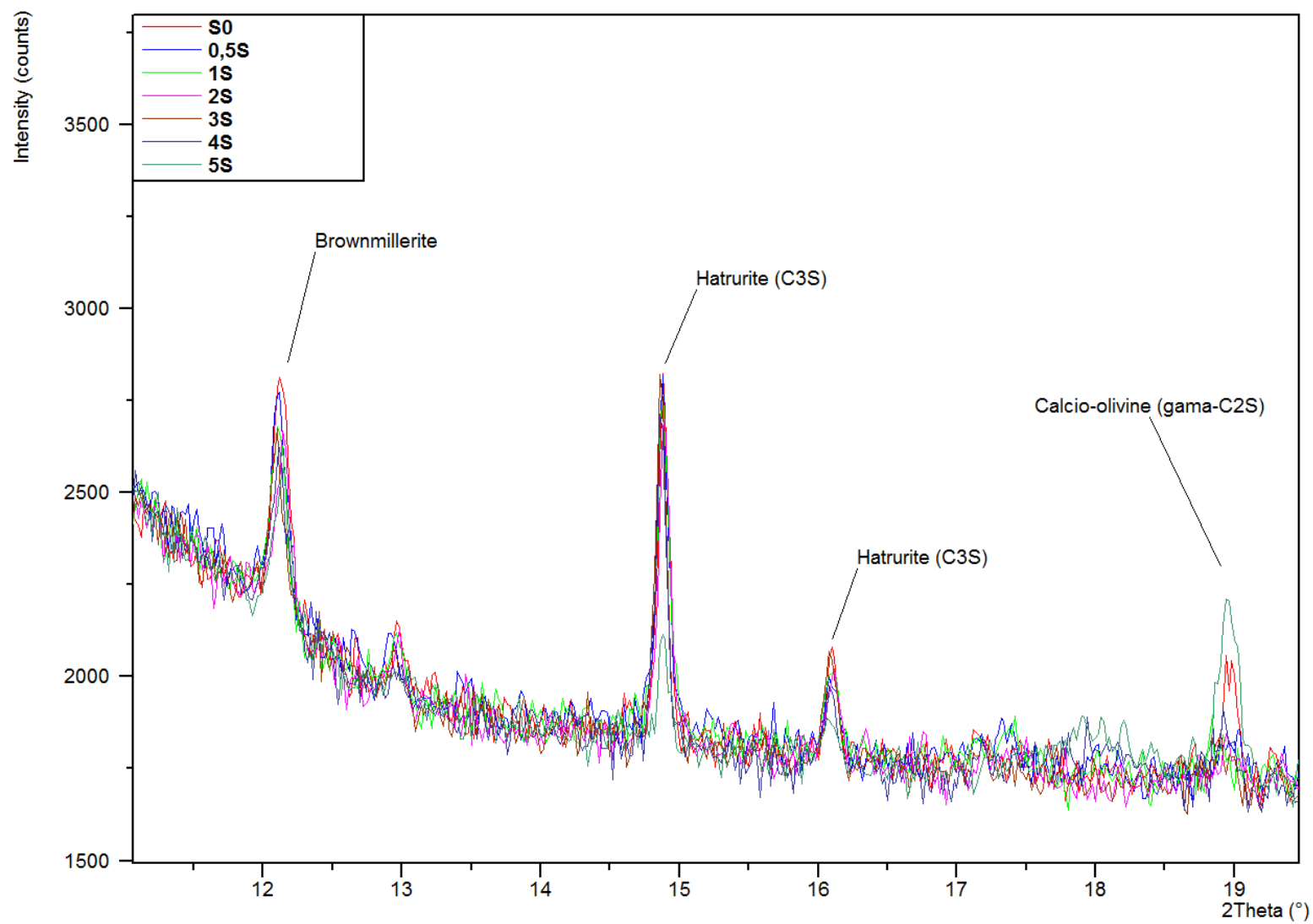
Příloha č. 1: Difraktogramy

- část difraktogramu pro slínky s BaSO_4 v SM zobrazující obsah C_4AF , C_3S a C_2S
- část difraktogramu pro slínky s BaSO_4 v SM zobrazující obsah C_4AF , C_3A , C_3S a C_2S

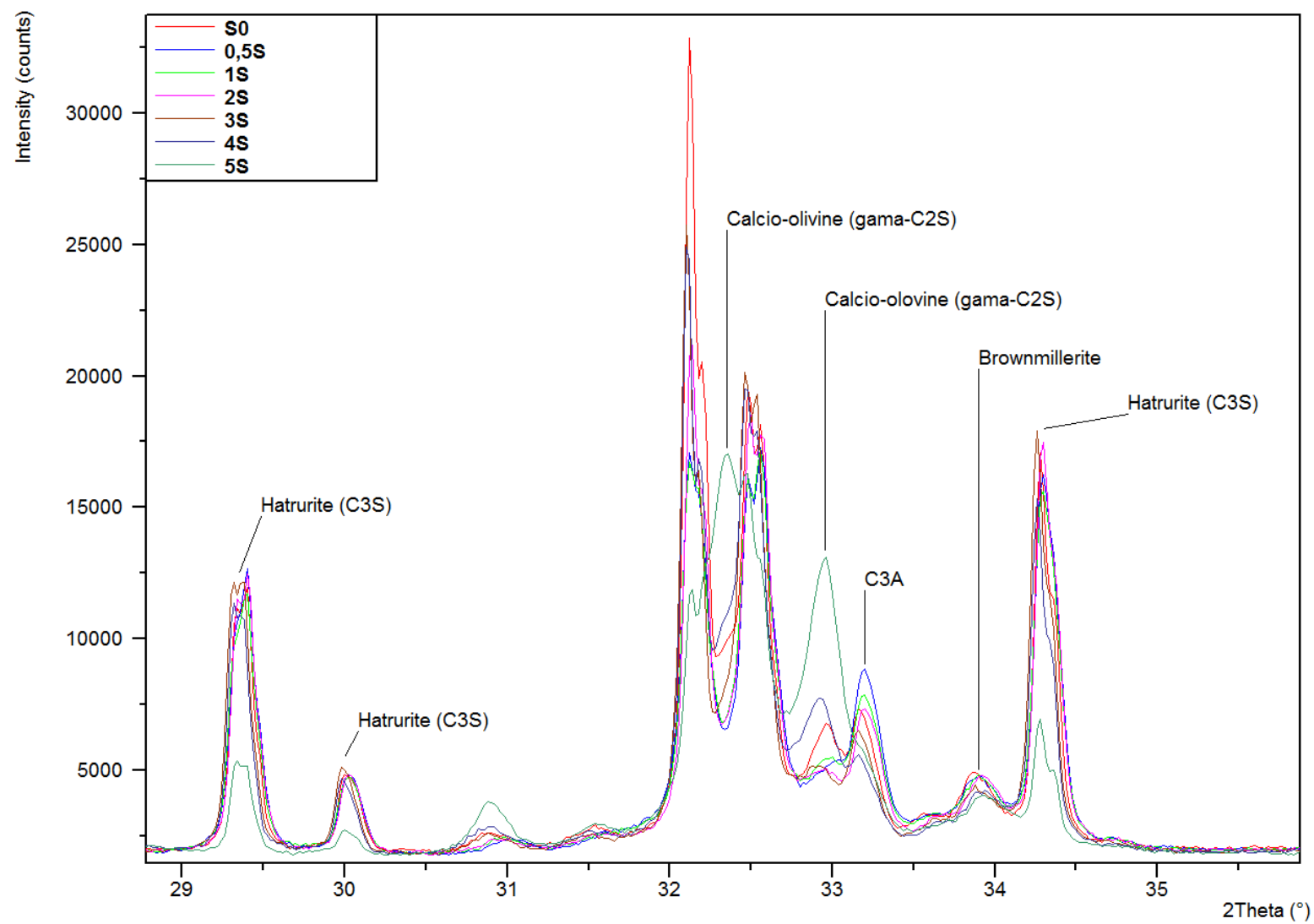
Příloha č. 2: Kalorimetrie

- Integrované kalorimetrické křivky pro slínky s BaCO_3 v SM
- Integrované kalorimetrické křivky pro slínky s BaSO_4 v SM

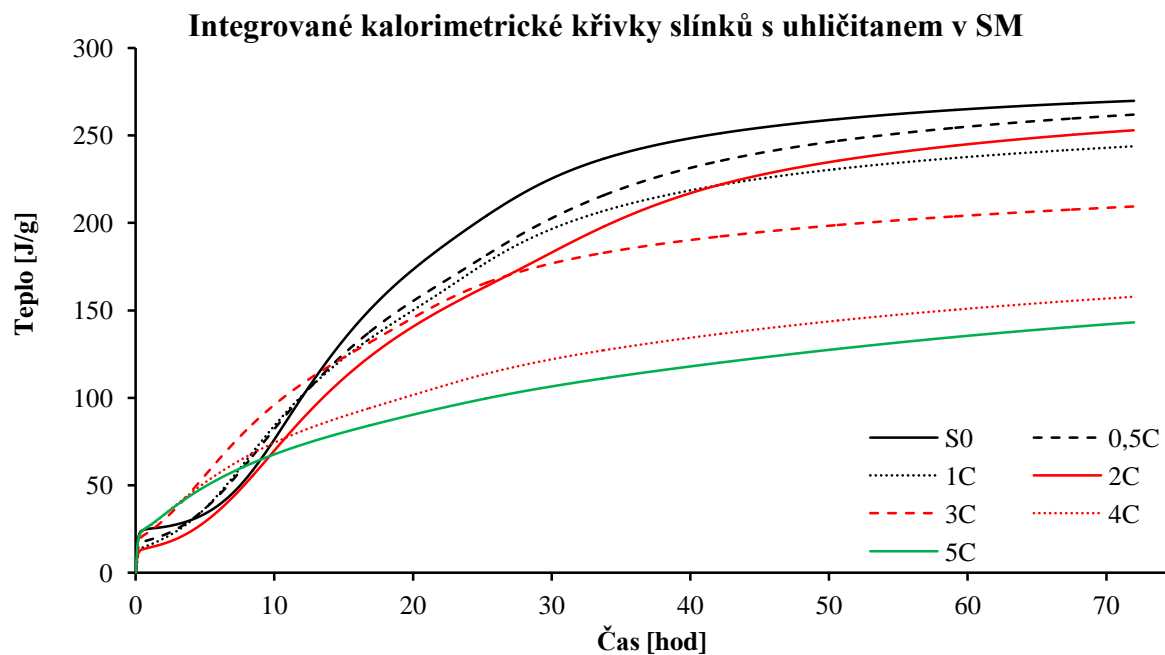
Příloha č. 1: Difraktogramy – Difraktogram pro slínky s BaSO_4 v SM zobrazující obsah C_4AF , C_3S a C_2S



Difraktogram pro slinky s BaSO_4 v SM zobrazující obsah C_4AF , C_3S a C_2S



Příloha č. 2: Kalorimetrie – Integrované kalorimetrické křivky pro slínky s BaCO_3 v SM



Integrované kalorimetrické křivky pro slínky s BaSO_4 v SM

